

УДК 544.77.023.523:519.6

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЛАЙН-СГЛАЖИВАНИЯ

Е. Сербий, канд. тех. наук,
УкрНИИПИТ им. Л. Погорелого

Изложены вопросы, связанные с разделением дисперсных систем в гравитационном поле, рассмотрены закономерности осаждения частиц под действием сил тяжести, принципы анализа дисперсного состава частиц по седиментационным кривым, предложено методiku обработки данных седиментационного анализа с использованием сплайн-сглаживания.

Ключевые слова: *овощеводство, дражирование, частица, дисперсность, система, гранулометрический состав, седиментация, коллоидная фаза, сглаживание, сплайн.*

Постановка проблемы. Развитие техники и изобретательская деятельность неразрывно связаны с научными открытиями, новыми теориями и закономерностями, исследование которых через математический аппарат позволяет контролируемо их воспроизводить в полезных качествах и воплощать в новой технике.

Сельскохозяйственное производство, в особенности овощеводство, с учетом стремительного повышения наукоемкости техники и технологий, экологизации производства, развития информационных технологий (в том числе невиданного ранее быстрого распространения информации о новых открытиях и изобретениях, уменьшения продолжительности времени между двумя последними), ставит перед исследователями задачи уменьшения энергозатрат с одновременным повышением урожайности и качества продукции. Перспективным приемом в овощеводстве, который позволяет снизить затраты на посев семенного материала, на защиту и подкормку растений в начальный период их развития, повысить урожайность продукции и ее качество является дражирование. Его сущность заключается в покрытии семян слоями мелкодисперсных, жидких или вязких материалов, которые выполняют защитные, питательные, водоудерживающие, формообразующие функции или их комбинации. Так способность материалов оболочки драже (глины, перлита, сапропеля, монтмориллонита, диатомита, цеолита, вермикулита) удерживать капиллярными силами воду, не препятствовать газообмену семени с окружающей средой или способность к интенсивному катионному обмену в значительной степени зависит от их дисперсности - гранулометрического состава.

Кроме того, определение гранулометрического состава также имеет очень важное общетехническое значение. Размеры частиц и их распределение по крупности влияют почти на все физико-механические свойства материалов даже: реологические (текучесть), тепловые и реакционно-кинетические характеристики, а также на оптические, механические свойства и на прочность.

В 1963 г. Комитет по аналитическим измерениям (Великобритания) опубликовал обзор 74 способов анализа гранулометрического состава и соответствующие приборы [1]. Отсюда видна не только важность этой области, но также и ее проблематика. Подробные обзоры теоретических основ, принципов и способов проведения гранулометрического анализа, а также посвященной этим вопросам литературы приводятся в монографии Бателя, Лауера, Орра и Далла Балле, Кейдла, а также в нормали DIN 2031 [2], в работах Румпфа с сотрудниками [3]. В последних двух работах подробно исследована точность, достигаемая при различных методах.

При анализе гранулометрического состава подлежат решению две задачи: определение размеров частиц (такие измерения могут быть осуществлены различными методами) и определение доли в процентах частиц различных классов крупности. Для решения второй задачи требуется разделение частиц по крупности. По Бателю методы анализа гранулометрического состава можно классифицировать следующим образом: исследование под микроскопом, ситовый анализ, метод разделения частиц по скорости их осаждения, а также счетный метод (определение числа частиц), центробежный метод разделения, метод разделения, основанный на использовании импакторов, и более простые методы разделения - декантация, отсеивание.

Размер зерен обычно упрощенно задают как диаметр некоторого шара [2]. Однако зерна шаровой и других правильных геометрических форм встречаются редко. Определение характерного размера зерен неправильной формы затруднительно. Поэтому введено понятие эквивалентного диаметра, соответствующего:

- диаметру круга, площадь которого эквивалентна проекции частиц (например, при измерениях под микроскопом);
- диаметру шара равного объема (например, определенного как граничный размер при расसेве);
- диаметру, рассчитанному по предельной скорости движения частицы в различных силовых полях.

Одними из наиболее распространенных методов разделения дисперсных систем являются их отстаивание в гравитационном поле под действием силы тяжести или помещение в центробежное поле: скорость опускания частиц в неподвижной или движущейся жидкой или газообразной среде зависит от свойств материала и от размера частиц. Поэтому скорость осаждения частиц известной плотности в жидкостях и газах можно использовать для измерения

их размеров. Эти процессы получили название седиментация. В их основе лежит разность плотностей между дисперсными частицами и средой, в которой они находятся.

По разным данным гравитационную седиментацию в жидкости рационально использовать при эффективном диаметре частиц 1...100 мкм [4]. При меньших размерах частиц на твердой частице, погруженной в воду образуется тонкий иммобилизационный слой жидкости толщина которого колеблется от 0,03 мкм до 0,4 мкм, а в среднем составляет 0,15 мкм. Этот фактор является важным для осаждения частиц менее 1 мкм, т. к. плотность агрегированной частицы существенно меняется: например, для кварцевой частицы 0,1 мкм плотность уменьшается в 63, 5 раза и частица становится близкой к седиментационно-устойчивой [5].

Поэтому для определения гранулометрического состава мелкодисперсных систем необходимо знать закономерности седиментационных процессов.

Анализ последних исследований. Особенностью седиментационных методов является то, что размер частиц характеризует не только геометрические их параметры, но и учитывает взаимодействие с дисперсной средой через коэффициент сопротивления, который является важным для многих процессов, связанных с получением и переработкой дисперсных материалов. Важной частью математического аппарата гранулометричного анализа при седиментации является теоретическое описание кривых накопления аналитическими зависимостями, которых довольно много на современном этапе научных исследований.

Однако большое количество дисперсных материалов, разнообразие методов их получения и переработки, широкий спектр их физико-механических свойств не разрешают создать универсальную зависимость, которая была бы одинаково пригодной для описания всех существующих материалов.

Большинство методов седиментационного анализа основывается на применении гидродинамического закона Стокса [6], согласно которому сила сопротивления F движения оседающей шарообразной частицы объемом $\frac{4}{3}\pi r^3$ и радиусом r в жидкости с вязкостью η пропорциональна скорости движения частицы V :

$$F = 6\pi\eta rV. \quad (1)$$

Данное уравнение получено из условий осаждения одиночной частицы в безграничном пространстве в статически неподвижной системе, поэтому достоверность полученных результатов зачастую требует поправки. Так, в случае, если силы вязкости превышают силы инерции или они близки по своим значениям, уравнение Стокса позволяет получить приемлемые

результаты. Если это условие нарушается, то наблюдается отклонение расчетных данных от фактических [7].

Если частицы оседают только под действием силы земного тяготения, то сила, которая предопределяет ее движение, является вес P , пропорциональный эффективной массе частицы $(\rho - \rho_0)\frac{4}{3}\pi r^3$:

$$P = (\rho - \rho_0)\frac{4}{3}\pi r^3 g, \quad (2)$$

где ρ – плотность вещества частицы, кг/м^3 ;

ρ_0 – плотность среды, кг/м^3 ;

g – ускорение свободного падения, м/с^2 .

В случае равномерного оседания дисперсной частицы $F = P$ (т.е. сила веса уравновешена силой сопротивления среды) для сферических частиц из уравнений (1), (2) получим:

$$6\pi\eta r V = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g,$$

откуда:

$$V = \frac{2}{9} \frac{g(\rho - \rho_0)}{\eta} r^2.$$

Таким образом, основное уравнение седиментационного анализа, которое связывает размер частиц с их скоростью оседания, имеет вид

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} V. \quad (3)$$

Уравнения (1) и (3) справедливы, если выполняются следующие условия:

- частицы дисперсной фазы являются сферическими;
- частицы не мешают друг другу во время оседания, поэтому седиментационный анализ проводят в случае небольших концентраций дисперсной фазы: 0,5-2%;
- скорость оседания частиц является постоянной;
- поверхность частиц хорошо смачивается жидкостью.

Если, принимая во внимание, что:

$$V = \frac{H}{t},$$

где H – высота оседания частиц, м;

t – время оседания, с,

все постоянные величины в уравнении (3) объединить в одну константу K :

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} H, \quad (4)$$

то уравнение для расчета эквивалентного радиуса частиц дисперсной фазы приобретет вид:

$$r = \frac{K}{\sqrt{t}}. \quad (5)$$

Определив экспериментально эти величины и рассчитав константу K , можно вычислить эквивалентные радиусы частиц, которые оседают за определенный промежуток времени. Размер частиц непосредственно по уравнению (5) можно определить лишь для моодисперсной системы.

Для реальных полидисперсных систем, где радиус частиц распределен в диапазоне от $r_{\min}$ до $r_{\max}$, фракционный состав может быть охарактеризован с помощью интегральной (q_i) или дифференциальной (m_i) функции распределения массы частиц по их радиусам. Седиментационный анализ проводят с помощью весов, регистрируя изменения во времени веса осадка, накапливающегося на чаше весов при оседании частиц дисперсной фазы, равномерно распределенных в начальный момент времени по высоте H в объеме дисперсной среды. По экспериментальным данным строят седиментационную кривую оседания, т.е. зависимость массы $P(t_i)$ осевших частиц от времени оседания t (рис.1) [4].

Для построения кривых распределения частиц дисперсной фазы по радиусам можно использовать графический или аналитический способы.

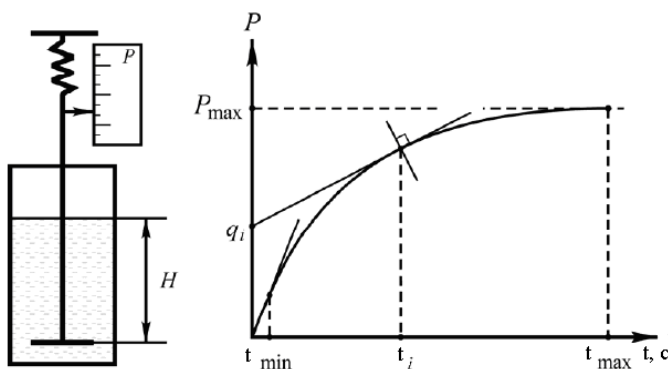


Рисунок 1 – Схема установки для проведения седиментационного анализа и седиментационная кривая для полидисперсной суспензии

За время $t_{\min}$ от начала опыта успевают осесть только самые крупные частицы суспензии, полное оседание частиц заканчивается при $t_{\max}$, когда вес осадка уже не меняется. Для обработки данных седиментационного анализа наибольшее распространение получило графическое дифференцирование кривой накопления осадка.

Этот способ определения кривой распределения частиц по размерами основан на уравнении Сведберга-Одена [8]:

$$P(t_i) = q_i + \frac{dP(t)}{dt} t_i, \quad (6)$$

где q_i – масса частиц размером больше r_i , которые полностью осели к моменту t_i .

Уравнение (6) имеет простой физический смысл: скорость увеличения массы осадка $\frac{dP(t)}{dt}$ в любой заданный момент времени t обусловлена оседанием частичек, размер которых меньше $r_i = r(t_i)$. Поскольку к этому моменту времени накопления таких частичек происходило с постоянной скоростью, произведение $t_i \frac{dP(t)}{dt}$ является массой частичек размером $r_{\min} < r < r_i$, которые осели к времени t на чашку седиментометра, а остаток

$$q_i = P(t_i) - t_i \frac{dP(t)}{dt} - \quad (7)$$

является массой больших частиц радиуса $r_i < r < r_{\max}$, которые уже завершили оседание.

Масса q_i графически является отрезком, который отсекает на оси ординат касательную к кривой $P_i = P(t)$ для $t = t_i$. Проводя касательные к разным точкам этой кривой и определяя для каждой из них соответствующие значения $q_i(t_i)$ и $t_i \frac{dP(t)}{dt}$, получают данные для построения интегральной кривой распределения массы q_i частиц радиусы, которых лежат в диапазоне $r_i < r < r_{\max}$:

$$q_i = q(r_i). \quad (8)$$

Значительно больший интерес для практики и дальнейшего использования представляет не зависимость абсолютной массы q_i от радиуса r_i , а зависимость нормированной относительной массы $\bar{q}_i$ частиц радиусы, которых лежат в диапазоне $r_{\min} < r < r_i$ (интегральная кривая):

$$\bar{q}_i = 1 - \frac{q_i}{P(t_{\max}) - P(t_{\min})}, \quad (8)$$

где $P(t_{\max}) - P(t_{\min})$ – представляет собой массу осадка, наблюдаемую за период времени от $t_{\min}$ до $t_{\max}$.

В реальной полидисперсной системе значения r распределены в некотором интервале от $r_{\min}$ к $r_{\max}$, а потому фракционный состав может быть охарактеризован соответствующей функцией распределения

относительной массы m_i частиц от их размеров r_i (дифференциальная кривая распределения частиц по размерами $m(r_i)$). В этом случае

$$m(r) = -\frac{d\bar{q}(r)}{dr}, \quad (10)$$

представляет собой относительную массу частиц $m(r_i)$, радиусы которых находятся в интервале от r_i до $r_i + dr$.

С помощью дифференциальной функции распределения можно найти долю частиц $m(r_1, r_2)$, радиусы которых лежат в диапазоне от r_1 до r_2 (при $r_{\min} < r_1 < r_2 < r_{\max}$):

$$m(r_1, r_2) = \int_{r_1}^{r_2} m(r) dr, \quad (11)$$

поскольку $\bar{q}(r)$ является нормированной величиной и $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} m(r) dr = 1$.

Таким образом, как интегральная, так и дифференциальная кривые распределения позволяют охарактеризовать относительную долю (по массе) частиц по радиусам. Обычно седиментационный анализ в воде используют для грубодисперсных систем, когда радиусы частиц дисперсной фазы лежат в диапазоне 1...100 мкм. В случае более крупных частиц нужно вводить поправки, связанные с турбулентным обтеканием средой и ускоренным их движением в начале седиментации или использовать более вязкие жидкости. Для более мелких частиц существенно влияние диффузионных явлений (установление седиментационно-диффузионного равновесия за счет броуновского движения молекул жидкости) и для некоторого диапазона частиц размером менее 1 мкм целесообразно использовать менее вязкую дисперсную среду. Для сокращения продолжительности анализа при исследовании мелких частиц размером 10—0,1 мкм применяют седиментацию в центрифугах.

На практике, если размеры частиц распределены в широком диапазоне и седиментируют в достаточно вязкой среде, то их полное оседание может потребовать значительного времени. Целесообразно поэтому прекратить эксперимент при незначительной прибавке веса за определенный промежуток времени (например, если прибавка веса за 1 час седиментации соответствует точности весов). Поскольку правильный выбор седиментационной жидкости имеет решающее значение для хода процесса седиментации, следует отметить два важных условия этого выбора. Во-первых, жидкость не должна химически реагировать с частицами или растворять их; во-вторых, жидкость должна образовывать стабильную суспензию, т. е. частицы не должны коагулировать во время измерения. Для многих веществ экспериментально подобраны наиболее подходящие жидкости [2, 9, 10].

Основным недостатком графического способа расчета фракционного состава суспензий является значительная погрешность определения массы q_i в случае проведения касательных к кривой $P = P(t)$ для $t = t_i$. Кроме графического способа расчета фракционного состава суспензий широко применяют аналитические способы обработки экспериментальных данных седиментационного анализа.

Наиболее известными из аналитических зависимостей считаются логарифмически-нормальный и обобщенный степенной закон, частным случаем которого есть уравнения Розина-Раммлера [11, 12].

В тех случаях, когда распределение частиц по размерам имеет две (или несколько) наиболее вероятных фракций, т.е. дифференциальные кривые имеют не один максимум, их аналитическое описание становится сложной задачей, поскольку традиционные выражения хорошо описывают классические распределения с одним максимумом. Для описания двухмодальных распределений в чистом виде они не пригодны.

Опыт решения подобных задач позволил некоторым исследователям использовать для описания массового распределения частиц по размерам уравнения, созданные на основе известных и проверенных на практике законов распределения, например, логарифмически-нормального закона [7] с соответствующими модами, дисперсиями и медианами.

Для тех случаев, когда распределение частиц по размерам близко к логнормальному закону, М.М. Цюрупой [13, 14] предложен подход, сущность которого заключается в том, что зависимость массы вещества, которое осело в процессе седиментации, от времени можно описать уравнением

$$P = P_{\max} \frac{t}{t + t_0},$$

где t_0 – время, на протяжении которого осела половина частиц дисперсной фазы суспензии.

Константа $P_{\max}$ характеризует массу частиц всей дисперсной фазы. Недостатком этих аналитических расчетов является то, что они предусматривают предыдущую аргументацию того, что распределение частиц полидисперсной системы по радиусам близко к логнормальному закону распределения. Если такой аргументации нет, то использование метода приведет к неправильным выводам о фракционном составе полидисперсной суспензии.

Разработанный В.Л. Чумаком [15, 16] метод базируется на предложениях З.Г. Яремко и М.Н. Солтыс [17] относительно использования кусочно-линейной аппроксимации для описания кривой седиментации. С помощью численного метода обработки данных седиментационного анализа можно определять фракционный состав полидисперсной суспензии независимо от

закона распределения частиц по радиусам. Для практического использования метода необходимо полидисперсную суспензию рассматривать как n -дисперсную, причем количество экспериментальных измерений зависимости массы осадка от времени должно быть большей или равняться количеству предполагаемых фракций. Расчет фракционного состава (масса фракций m_i)

базируется на определении таких величин m_i , для которых теоретическая и экспериментальная седиментационные кривые наилучшим образом совпадут. Для решения этой задачи используют метод наименьших квадратов. Предложенный подход обработки данных седиментационного анализа с использованием метода Ньютона не зависит от закона распределения частиц полидисперсной системы по радиусам, который для реальных суспензий может быть любым, например, с двумя максимумами на дифференциальной кривой распределения (двухмодальная функция).

Все предложенные выше методы не учитывают одного очень важного обстоятельства: при исследовании реальных процессов, как правило, вместо истинной физической величины регистрируется случайная величина $\tilde{P}(t)$, представляющая собой аддитивную смесь самой величины $P(t)$ и помехи $\delta(t)$, то есть $\tilde{P}(t) = P(t) + \delta(t)$. Помеха $\delta(t)$ может генерироваться непосредственно в исследуемом объекте, попадать в него извне или быть случайной наводкой в цепях измерения и регистрации. Поэтому седиментационная кривая, построенная экспериментальным путем, обязательно содержит ошибки измерений: экспериментальные точки на графике располагаются не совсем правильным образом - дают некоторый «разброс», т. е. обнаруживают случайные отклонения от видимой общей закономерности.

Известно, что через любые n точек с координатами (t_i, P_i) всегда можно провести кривую, выражаемую аналитически полиномом степени $n - 1$, так, чтобы она в точности прошла через каждую из точек. Однако такое решение вопроса обычно не является удовлетворительным: как правило, нерегулярное поведение экспериментальных точек связано не с объективным характером зависимости P от t , а исключительно с ошибками измерения. Это легко обнаружить, сравнивая наблюдаемые отклонения (разброс точек) с примерно известными ошибками измерительной аппаратуры.

Наличие помехи в последовательности $\tilde{P}(t)$ затрудняет получение достоверной информации об исследуемом процессе. Фактически это означает, что для каждого i имеется интервал $(P(t_i) - \delta_i, P(t_i) + \delta_i)$ и любое число из этого интервала может быть взято в качестве значения $P(t_i)$. Поэтому последовательность $\tilde{P}(t)$ необходимо подвергнуть обработке с

целью сглаживания - полного или частичного устранения помехи $\delta(t)$. Для решения этой задачи наибольшее распространение получили два различных подхода:

- сглаживание дискретной последовательности $\tilde{P}(t)$ при помощи специальных алгоритмов и получение на выходе дискретной последовательности $P(t)$;

- сглаживание дискретной последовательности $\tilde{P}(t)$ функциональной зависимостью подходящего типа и получение на выходе функции $P = P(t)$.

Наиболее простыми алгоритмами сглаживания данных (цифровыми фильтрами), которые описываются линейными разностными уравнениями, являются: сглаживание скользящим усреднением, сглаживание четвертыми разностями, экспоненциальное сглаживание. Нерациональность применения этого подхода объясняется тем, что в результате появляется такая же дискретная последовательность, которую для дальнейшей обработки все же желательно описать функциональной зависимостью.

Функциональное представление зависимостей, полученных в результате измерений достаточно важно еще и как промежуточный этап в изучении сложных зависимостей, когда измеренная величина является составляющей последующих выражений.

Второй подход основывается на такой обработке экспериментальных данных, чтобы по возможности более точно отразить общую тенденцию зависимости P от t , но вместе с тем сгладить незакономерные, случайные отклонения, связанные с неизбежными погрешностями самого наблюдения. Для решения этой задачи обычно применяется расчетный «метод наименьших квадратов». Этот метод дает возможность при заданном типе зависимости $P = P(t)$ так выбрать ее числовые параметры, чтобы кривая $P = P(t)$ в известном смысле наилучшим образом отображала экспериментальные данные. Недостатком этого метода является то, что не существует универсального типа функциональной зависимости и под каждую седиментационную кривую необходимо подбирать и обосновывать вид аппроксимирующей функции, что недопустимо при компьютерной автоматизации обработки данных эксперимента.

Сравнительно новым объектом в обработке дискретных зависимостей являются сплайны. Интерполяционный сплайн, построенный по экспериментальным данным, повторяет их ошибки и, если саму функцию он аппроксимирует, грубо говоря, с погрешностью эксперимента, то аппроксимация ее производных может содержать значительные осцилляции и быть непригодной для дальнейших исследований - малым возмущениям исходных данных могут соответствовать сколь угодно большие возмущения последующих решений. Поэтому для решения задач восстановления функции по ее экспериментальным значениям естественным является подход,

основанный на процедуре сглаживания сплайнами, которые удовлетворительно аппроксимируют функции, заданные своими значениями с ошибкой, и их производные [18].

Формулирование целей статьи. Разработать методику седиментационного анализа полидисперсных систем с использованием сглаживания экспериментальных данных сплайнами.

Основная часть. В практике многие кривые и поверхности имеют довольно сложную форму, не допускающую универсального аналитического задания в целом при помощи элементарных функций. Поэтому их собирают из сравнительно простых гладких фрагментов - отрезков (кривых) или вырезок (поверхностей), каждый из которых может быть вполне удовлетворительно представлен в виде элементарной функции одной или двух переменных.

Для того чтобы получающаяся в результате составная кривая или поверхность была достаточно гладкой, необходимо быть особенно внимательным в местах стыковки.

Естественно потребовать, чтобы гладкие функции, графики которых используются при построении частичных кривых или поверхностей, имели схожую природу, например, были многочленами одинаковой степени. Последняя выбирается из простых геометрических соображений и, как правило, невелика: для гладкого изменения касательной вдоль всей составной кривой достаточно описывать стыкуемые кривые при помощи многочленов 3-й степени. Коэффициенты этих многочленов всегда можно подобрать так, чтобы соответствующая составная функция имела непрерывную 1-ю и 2-ю производную [19].

Теория интерполяции сплайнами и сам термин сплайн ведут свой отсчёт со статьи Айзека Шонберга (англ. Isaac Jacob Schoenberg) 1946 года [20]. Особенно интенсивное её развитие произошло в 50-70 годы как средство интерполяции сложных кривых. Традиционной прикладной сферой использования интерполяционных сплайнов стали в настоящее время системы автоматизированного проектирования. Однако потенциальные возможности сплайнов значительно шире, чем просто описание некоторых кривых. В реальном мире большое количество физических процессов по самой своей природе являются сплайнами. В механике это деформация гибкой пластины или стержня, зафиксированных в отдельных точках. В термодинамике - теплообмен в стержне, составленном из фрагментов с различной теплопередачей. В химии - диффузия через слои различных веществ. В электричестве - распространение электромагнитных полей через разнородные среды. То есть сплайн не выдуманная математическая абстракция, а во многих случаях он является решением дифференциальных уравнений, описывающих вполне реальные физические процессы [21].

Хорошие дифференциальные и аппроксимационные свойства, алгоритмичность, простота делают аппарат сплайнов универсальным

средством обработки информации на ЭВМ. Экспериментальная информация седиментационного анализа, носящая дискретный характер, с помощью сплайнов может быть преобразована к непрерывному виду, записана в виде функции, приближенно отражающей реальный процесс.

Из уравнений (5)-(10) следует, что сущность седиментационного анализа заключается в переходе от координат «масса осадка – время» к координатам «масса фракции – радиус». Общепринятая методика, которая следует из уравнения Сведберга-Одена (6), предполагает сначала выполнять преобразование (7) – оператор $B: P(t) \rightarrow q(t)$; $P, q, t \in R > 0$ – переход от массы осадка к массе фракций, а потом преобразование (5) – оператор $A: t \rightarrow r$; $t, r \in R > 0$ – переход от времени падения частицы к ее размеру.

Однако при сглаживании сплайнами такой подход не является эффективным – использование систем компьютерной математики ввиду структуры сплайна предполагает выполнять значительное количество преобразований A и перестраивать структуру сплайна. Значительно более простым было бы первоначальное преобразование дискретных экспериментальных данных $A: t \rightarrow r$; $t, r \in R > 0$, сглаживание данных сплайнами (получение зависимости $P = P(r)$), а потом преобразование $P(r) \rightarrow q(r)$; $P, q, r \in R > 0$, однако произведение операторов A и B не коммутативно: $BA \neq AB$. Это обозначает необходимость отыскания оператора C такого, что: $BA = AC$. Из уравнения (5) имеем:

$$t = \frac{K^2}{r^2},$$

тогда:

$$dt = -2 \frac{K^2}{r^3} dr, \quad (12)$$

подставляя (12) в (7) получим искомый оператор C :

$$q_i = P(r_i) + \frac{1}{2} \frac{dP(r)}{dr} r. \quad (13)$$

Уравнение (13) дает возможность в полном масштабе использовать сплайны для седиментационного анализа. Пусть на отрезке $[r_{\min}, r_{\max}]$ задана сетка:

$$r_{\min} = r_1 < r_2 < \dots < r_n = r_{\max},$$

с граничными узлами r_1 и r_n и в узлах которой известны значения $\bar{P}_1, \bar{P}, \dots, \bar{P}_n$ (экспериментальные точки седиментационной кривой), отличающиеся от истинных не более чем на заданные величины δ_i . Тогда сглаживающим сплайном $P(r)$ степени m на отрезке $[r_{\min}, r_{\max}]$ с дефектом

d , отличающимся в узлах сетки на заданные величины $|P(r_i) - \bar{P}(r_i)| \leq \delta_i$, $i = 1, \dots, n$ называется полином со следующими свойствами:

- на каждом интервале $\Delta_i = [r_i, r_{i+1}] \in [r_{\min}, r_{\max}]$, $i = 1, \dots, n$ сплайн $P_i(r)$ можно представить кубическим полиномом в виде

$$P_i = a_i + b_i(r - r_i) + c_i(r - r_i)^2 + d_i(r - r_i)^3; \quad (14)$$

- на всей области определения $[r_{\min}, r_{\max}]$ сплайна функция $P(r)$ имеет $m-d$ непрерывных производных, то есть

$$P(r) \in C^{m-d}[r_{\min}, r_{\max}],$$

где $C^{m-d}[r_{\min}, r_{\max}]$ - пространство $m-d$ непрерывно дифференцируемых функций на отрезке $[t_{\min}, t_{\max}]$.

- доставляет минимум функционалу:

$$J(P) = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} P''(r) dr)^2 + \sum_{i=1}^m \frac{1}{\rho_i} (P(r_i) - \bar{P}(r_i))^2. \quad (15)$$

где ρ_i - весовые коэффициенты.

Это экстремальное свойство кубических интерполяционных сплайнов, открытое в 1957 г. Дж. Холдеем, сыграло важную роль в развитии подходов к сглаживанию с помощью сплайнов [21].

- удовлетворяет определенным граничным условиям.

Как видно по структуре функционала $J(P)$ искомым сплайн $P(r)$ обеспечивает максимальную гладкость сплайна (первое слагаемое) и наименьшее отклонение прохождения сплайна от экспериментальных значений (второе слагаемое). Однако эти условия являются противоречивыми, так как приближение кривой сплайна к экспериментальным точкам увеличивает кривизну. Оптимальное соотношение между этими требованиями обеспечивается выбором весовых коэффициентов ρ_i , характеризующих значимость i -го измерения. Чем меньше значение коэффициентов, тем сплайн-функция проходит ближе к экспериментальным точкам [22].

Решая вариационную задачу на минимум функционала необходимое условие минимума функционала запишется в виде [19]:

$$\bar{P}_i + \rho_i D_i = P_i, \quad (16)$$

$$\text{где: } D_i = \begin{cases} \bar{P}'''(r_0+), & i = 0 \\ \bar{P}'''(r_i+) - \bar{P}'''(r_i-), & i = 1, \dots, n-1 \\ -\bar{P}'''(r_n+), & i = n \end{cases} \quad (17)$$

которое с определенными краевыми условиями обеспечивает достаточные условия минимума и единственность решения.

Учитывая разрывность третьей производной искомого сплайна введем обозначения $M_i = \bar{P}_i''(r)$, $h_i = r_{i+1} - r_i$, $i = 0, \dots, n$, тогда получим:

$$D_i = \begin{cases} \frac{M_1 - M_0}{h_0}, & i = 0 \\ \frac{M_{i+1} - M_i}{h_i} - \frac{M_i - M_{i-1}}{h_{i-1}}, & i = 1, \dots, n \\ -\frac{M_n - M_{n-1}}{h_n}, & i = n. \end{cases} \quad (18)$$

Кубический сплайн на каждом отрезке $[r_i, r_{i+1}]$ определяется четырьмя коэффициентами, поэтому для его построения на всем отрезке $[r_{\min}, r_{\max}]$ необходимо определить $4n$ коэффициентов. Условие непрерывности сплайна и его первой и второй производных во всех внутренних узлах r_i , $i = 0, \dots, n$ сетки дают $3n-3$ ограничений. Таким образом, кубический сглаживающий сплайн имеет $n+3$ степеней свободы, для определения которых необходимо $n+3$ уравнений. В 1967 г. К.Райнш показал, что для случая кубических сплайнов минимум функционала $J(P)$ отыскивается решением системы $n+1$ уравнений с пятидиагональной матрицей и выписал ее вид. Два дополнительных равенства получаем из краевых условий.

В развернутом виде система уравнений, которые необходимо решить при построении сглаживающего сплайна имеет вид [19, 23]:

$$\begin{cases} a_0 M_0 + b_0 M_1 + c_0 M_2 = g_0 \\ b_0 M_0 + a_1 M_1 + b_1 M_2 + c_1 M_3 = g_1 \\ \dots \\ c_{i-2} M_{i-2} + b_{i-1} M_{i-1} + a_i M_i + b_i M_{i+1} + c_i M_{i+2} = g_i, \quad i = 2, \dots, n-2 \\ \dots \\ c_{n-3} M_{n-3} + b_{n-2} M_{n-2} + a_{n-1} M_{n-1} + b_{n-1} M_n = g_{n-1} \\ c_{n-2} M_{n-2} + b_{n-1} M_{n-1} + a_n M_n = g_n. \end{cases} \quad (19)$$

Коэффициенты этой системы определяются формулами:

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{3}(h_{i-1} + h_i) + \frac{1}{h_{i-1}^2} \rho_{i-1} + \left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i}\right)^2 \rho_i + \frac{1}{h_i^2} \rho_{i+1}, \quad i = 1, \dots, n-1 \\ b_i &= \frac{1}{6} h_i = \frac{1}{h_i} \left[\left(\frac{1}{h_{i-1}} + \frac{1}{h_i}\right) \rho_i + \left(\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_{i+1}}\right) \rho_{i+1} \right], \quad i = 1, \dots, n-2 \\ c_i &= \frac{1}{h_i h_{i+1}} \rho_{i+1}, \quad i = 1, \dots, n-3 \end{aligned} \quad (20)$$

$$g_i = \frac{\bar{P}_{i+1} - \bar{P}_i}{h_i} - \frac{\bar{P}_i - \bar{P}_{i-1}}{h_{i-1}}, \quad i = 1, \dots, n-1.$$

Естественно при сглаживании седиментационной кривой потребовать чтобы $P''(r_{\min}) = 0$ и $P''(r_{\max}) = 0$, тогда:

$$a_0 = a_n = 1, \quad b_0 = c_0 = c_{n-2} = b_{n-1} = g_0 = g_n = 0. \quad (21)$$

Решая полученную систему методом прогонки [23], находим M_i . Тогда на каждом из промежутков $[r_i, r_{i+1}]$, $i = 0, \dots, n-1$, сглаживающая сплайн-функция ищется в следующем виде:

$$P_i(r) = \bar{P}_i(1-k) + \bar{P}_{i+1}k - \frac{h_i^2}{6}k(1-k)[(2-k)M_i + (1+k)M_{i+1}], \quad (22)$$

где:

$$k = \frac{r - r_i}{h_i}.$$

Не менее важным моментом при построении сглаживающего сплайна является выбор весовых множителей ρ_i (если все $\rho_i = 0$, то сглаживающий сплайн превращается в интерполяционный). При проведении эксперимента обычно известна величина абсолютной погрешности измерительного прибора, фиксирующего значение величин $\bar{P}_i$, т.е. $|P_i - \bar{P}_i| \leq \delta_i$, $i = 0, \dots, n$. В этой ситуации из (16) естественно потребовать $\rho_i |D_i| \leq \delta_i$, $i = 0, \dots, n$. Используя эти ограничения, организуем итерационный процесс (k - номер итерации), реализация которого позволяет получить неизвестные M_i и множители ρ_i . На каждой итерации необходимо решать систему (14) для нахождения M_i и систему для нахождения ρ_i :

$$\rho_i^{(k+1)} = \begin{cases} \frac{\delta_i}{|D_i^k|}, & \text{если } |D_i^k| \geq \varepsilon \\ 0, & \text{если } |D_i^k| < \varepsilon \end{cases} \quad (23)$$

В качестве начального приближения рационально принять $\rho_i^{(0)} = 0$ (что соответствует интерполяционному сплайну) и итерационный процесс продолжать до тех пор, пока значения не окажутся в коридоре, обозначенным абсолютными погрешностями δ_i . При реализации описанного алгоритма целесообразно следующее:

- величину ε следует выбирать с учетом δ_i и предустановленной точности (разрядности) вычислительной программы ЭВМ.

- несколько первых итераций (до 10) следует выполнять в принудительном порядке, не обращая внимание на выполнение условий (23).

Рассмотрим различие предложенной методики сглаживания данных сплайнами от применения интерполяционных сплайнов на примере

результатов седиментационного анализа [15] (рис. 2) мелкодисперсных частиц бентонитовых смесей. Данные измерений получены с точностью до 10^{-4} грамма, однако, ввиду неточности измерительной аппаратуры и погрешностей измерений удовлетворительные результаты сглаживания получились при абсолютной погрешности $\delta = 3 \cdot 10^{-4}$ грамма и коэффициенте $\varepsilon = 10^{-9}$.

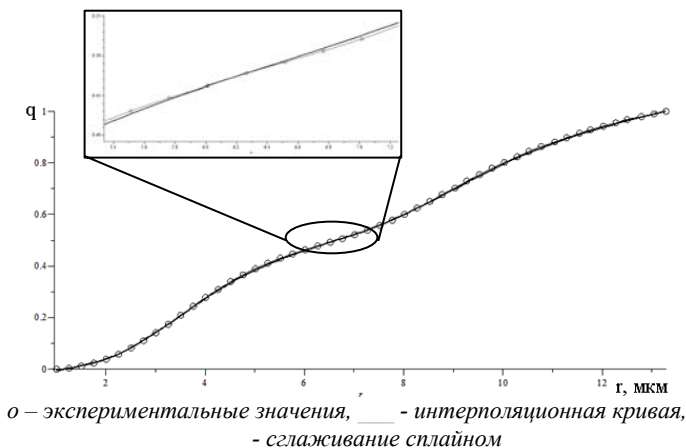
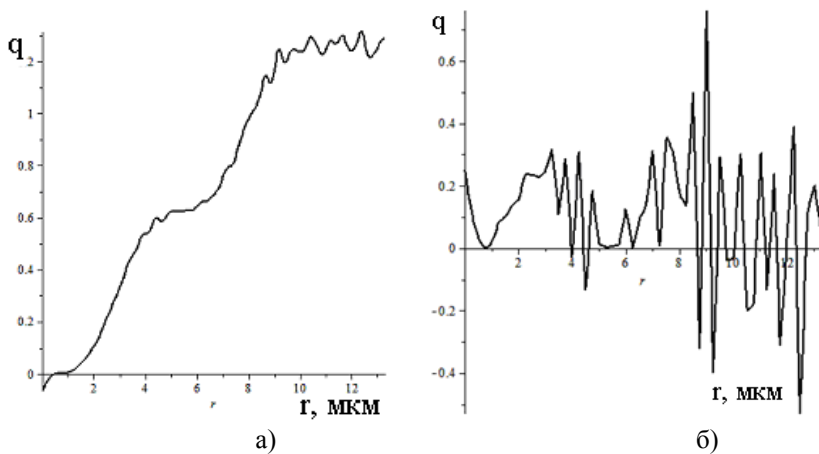


Рисунок 2 – Нормированные данные седиментационного анализа:

По интерполяционной и сглаживающей кривым практически не заметно разницы, однако, близость кривых в координатах не сопровождается близостью их производных. Так по уравнению (7) полученная интегральная кривая распределения размеров частиц уже более значительно отображает неточности в полученных данных, а ее производная (10) – дифференциальная кривая – при визуальном анализе практически не содержит обнаружимой информационной части (рис. 3).

Кардинальная разница наблюдается при использовании сглаживающего сплайна (рис. 4., рис. 5). Из дифференциальной кривой распределения размеров частиц можно судить о количественном составе каждой фракции и поскольку она представлена аналитической зависимостью, ее, подобно любому закону распределения, можно использовать в дальнейших расчетах.



a – интегральная кривая, б – дифференциальная кривая

Рисунок 3 – Обработка данных седиментационного анализа с помощью интерполяционного сплайна:

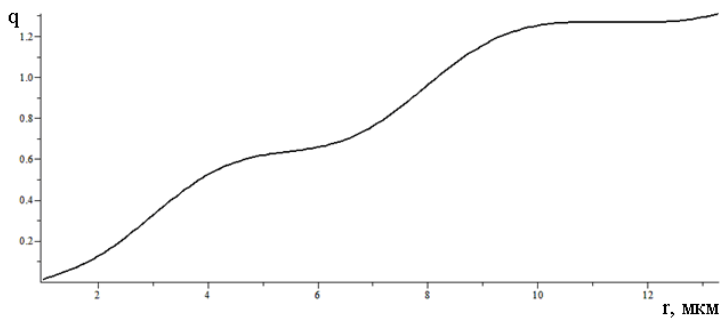


Рисунок 4 – Интегральная кривая распределения размеров частиц

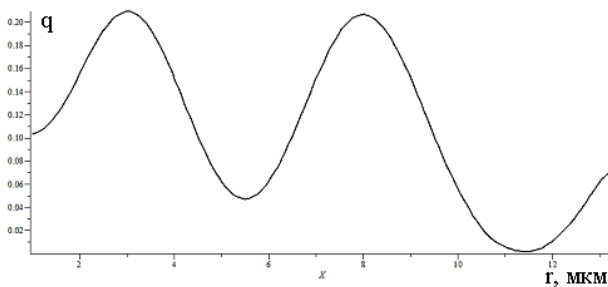


Рисунок 5 – Дифференциальная кривая распределения размеров частиц

Выводы:

1. Использование сглаживающих сплайнов позволяет устранять погрешности, связанные с неточностью экспериментальных измерений.
2. Предложенная методика обработки данных седиментационного анализа не зависит от закона распределения частиц полидисперсной системы по радиусам.

Литература

1. Analytical Methods Committee, Subcommittee "Practicle Size Analisys". - Classification of methods for Determining Practicle Size. – The Anaist 88 (1963). – 156/187
2. VDI-Richtlinisn, VDI 2031. – Feinheitsbestimmungen an technischen Stauben. – October, 1962. – DIN A 4 64 Seiten
3. Rumpf H. – Untersuchungen zur Genauigkeit der Kornanalyse. – Staub 20, 1960. – 253/266
4. Наумов В. Н., Королев Д. В. Седиментационный анализ суспензий / Методические указания к лабораторной работе. - Санкт-Петербург, 2005. – 30 с.
5. Демков А.И. Седиментационный анализ очистки воды. – 21 с.
6. Кизевальтер Б.В. Об определении скоростей свободного и стесненного падения частиц. – Тр. Механобра, 1971, вып. 136.
7. Колмогоров А.Н. О логарифмически нормальном законе распределения частиц при дроблении / А.Н. Колмогоров // ДАН СССР. – 1941. – Т.31, №2. – С. 99–101.
8. Фигуровский Н.А. Современные методы седиментометрического анализа суспензий и эмульсий / Н.А. Фигуровский. – М.: Наука, 1939. – 198 с.
9. Batel W. Einfuhrung in die Korngrobenmebtechnik. – Sprinter, Berlin – Heidekberg – New York. - 1971
10. Lauer O. Feinheitsmessungen an technischen Stauben . – ALPINE AG Augsburg. – 1963
11. Batel W. Vergleiche zwischen der Gaupschen Normalverteilung und Verteilungsfunktionen nach Rosin, Rammler und Sperling / W. Batel // Chemie-Ing.– Techn. – 1954. – Vol.26, №2. – S. 72–74.
12. Nölle G. Der Unterschied zwischen logarithmisch normal - und Rosin-Rammler - Sperling – verteilten Pulvern / G. Nölle // Selikattechnik. – 1968. – Vol.19, Heft 3. – S. 86–90.
13. Цюрупа Н.Н. Распределение диспергированной фазы по размеру частиц / Н.Н. Цюрупа // Коллоидный журн.– 1964. – Т.26, №1. – С. 117–125.
14. Цюрупа Н.Н. Получение кривых распределения порошка по размеру частиц / Н.Н. Цюрупа // Хим. пром-сть. – 1961. – №3. – С. 185–190.
15. Чумак В.Л. Оброблення результатів седиментаційного аналізу з використанням методу Ньютона / В.Л. Чумак, М.Р. Максимюк, О.І. Косенко // Вісник НАУ. – 2010, № 4. – С.153–160.

16. Чумак В.Л. Визначення фракційного складу бентонітових суспензій з використанням методу ньютонів / В.Л. Чумак, М.Р. Максимюк, Л.С. Комкова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011, № 2/6(50). – С. 18-21.

17. Расчет дисперсного состава суспензий по данным седиментационного анализа с помощью ЭВМ / З.Н. Яремко, М.Н. Солтыс, Л.Б. Федущинская, В.Д. Гаврилов // Журн. прикл. химии. – 1982. – Т.55, №7. – С. 1547–1550.

18. Алберг Дж., Нильсон Э., Уолш Дж. Теория сплайнов и ее приложения. -М.: Мир, 1972. - 316 с.

19. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн-функций. -М.: Наука, 1980. 350 с.

20. Schoenberg I.J. On best approximation of linear operators. Kon.Neder.Akad.Wetensch., Proceedings, Ser.A, 67 (1964), 155-163.

21. Holladay J.C. Smoothest curve approximation. -Math. Tables Aids Computation, 1957, vol.11, No.60, p.233-243.

22. Киреев В.И. Сглаживание экспериментальных данных интегро-дифференциальными параболическими сплайнами и методом наименьших квадратов.М.: 2009. – 45 стр.

23. Шикин Е.В., Плис А.И. Кривые и поверхности на экране компьютера. Руководство по сплайнам для пользователей. - М.: «Диалог МИФИ», 1996. – 241 с.

Summary

Questions presented which connected with division of dispersion system in a gravitational field. Observe the Regularities of sedimentation by particles under the influence of gravity, the principles of the analysis disperse structure of particles on sedimentation curves. It is executed normalization data of disperse structure taking into account a water immobilization by diameter particles.

Анотація

Викладено питання, пов'язані з розмежуванням дисперсних систем в гравітаційному полі, розглянуто закономірності осадження частинок під дією сил тяжіння, принципи аналізу дисперсного складу частинок за седиментаційними кривими, запропоновано методіку обробки даних седиментаційного аналізу з використанням сплайн-згладжування.