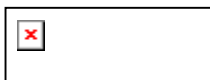


Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Licenční studium
Statistické zpracování dat

3.3 Tvorba nelineárních regresních modelů v analýze dat

RNDr. Lada Kovaříková



České technologické centrum pro anorganické pigmenty a.s.

Přerov

20. 8. 2006

1. Stanovení stupně rozkladu kalcinátu měřením vodivosti vodného výluhu

1.1 Zadání

Při kalcinaci $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ na červený pigment dochází k přeměně (rozkladu) Fe^{+II} na Fe^{+III} ve formě Fe_2O_3 . Stupeň rozkladu je významným technologickým parametrem ovlivňujícím výslednou kvalitu červeného pigmentu. a také ekonomiku provozu.

Klasické stanovení stupně rozkladu vychází z analytického stanovení podílu celkového a dvojmocného železa ve vzorku kalcinátu. Tato metoda je poměrně časově náročná; při provozních pokusech je třeba v krátkém časovém úseku zpracovat desítky vzorků. Při zachování totožných vstupních surovin je možné odhadnout stupeň rozkladu kalcinátu z hodnoty vodivosti vodného výluhu kalcinátu. Protože ke změně vstupních surovin dochází zpravidla 1x ročně, je třeba parametry modelu, popisujícího závislost stupeň rozkladu (stanovený analyticky) ~ měrná vodivost (měřená přímo) aktualizovat.

1.2 Data

Tabulka č. 1 obsahuje vstupní data.

Proměnné:

stupeň rozkladu železa v procentech STR (%)

měrná vodivost σ (mS)

Proměnná stupeň rozkladu je omezená horní a spodní hranicí (0 – 100 %); protože data pochází z řízeného procesu, je možné očekávat hodnotu stupně rozkladu v rozmezí 80 – 100 %.

Tabulka č. 1: data pro úlohu č.1

ID	σ (mS)	STR (%)
1	1,6	100
2	7,03	83,16
3	10,49	59,26
4	6,02	89,01
5	10,16	64,63
6	5,97	90,49
7	9,63	65,5
8	0,99	100
9	7,31	87,9
10	2,4	99,28
11	5,92	90,12
12	6,6	89,6
13	7,51	88,98
14	4,64	99,73
15	4,26	99,59
16	3,51	99,75
17	3,1	99,84
18	4,55	98,25
19	3,78	98,72
20	3,93	98,57
21	5,03	96,13
22	4,16	98,07
23	3,7	98,39
24	5,05	97,04
25	4,21	98,41
26	3,03	99,3

1.3 Program

QC Expert 2.5

CurveExpert 1.3

1.4 Řešení

Racionální funkce, odhady parametrů

Software Curve Expert našel pro popis modelu vhodnou racionální funkci a její parametry:

Rational Function: $y=(a+bx)/(1+cx+dx^2)$
Coefficient Data:
a = 98.672055
b = -5.8183585
c = -0.073086736
d = 0.0035974353

Nelineární regrese – QC Expert; metody Gaus-Newton, Gradient-Cauchy, Marquardt a Dog-Leg.

1.4.1 Návrh modelu M1, počáteční odhady parametrů z původních dat

$$STR = (a+b*\sigma)/(1+c*\sigma+d *\sigma ^2)$$

$$a^0 = 98,7$$

$$b^0 = -6$$

$$c^0 = -0,05$$

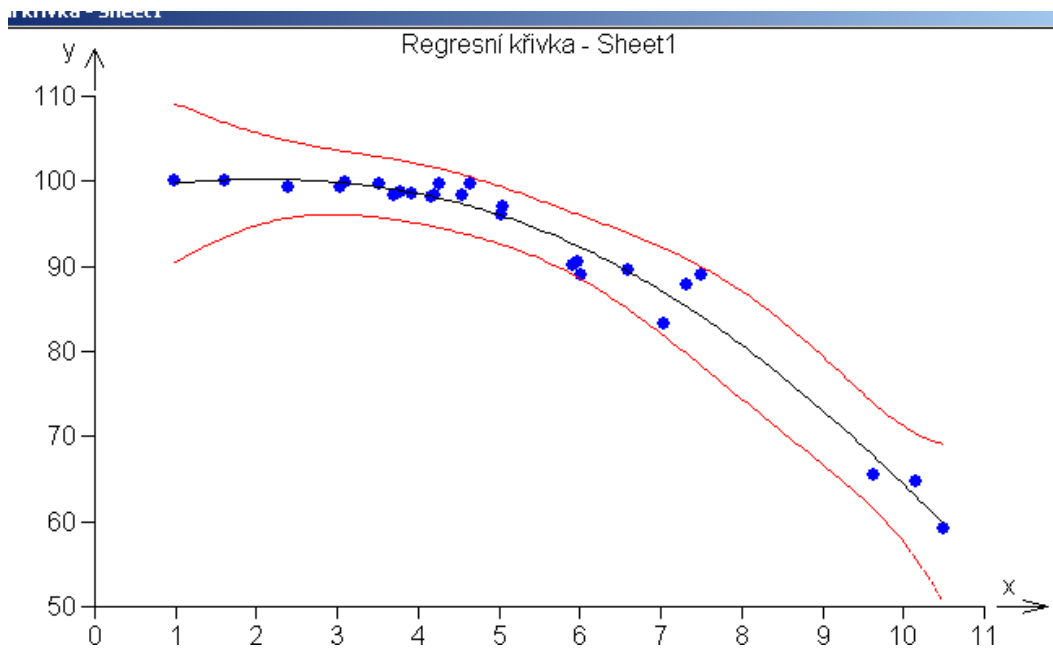
$$d^0 = 0,004$$

Všechny použité metody odhadu parametrů poskytly téměř identické výsledky.

Odhady parametrů modelu M1:

Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
a	98,66961564	2,317514	93,86339	103,4758
b	-5,816244059	1,202492	-8,31006	-3,32243
c	-0,07308203775	0,005143	-0,08375	-0,06242
d	0,003599833188	0,001483	0,000524	0,006676

Graf regresní křivky modelu M1:



Korelační matice koeficientů pro M1:

	a	b	c	d
a	1	-0,77214	0,36717	-0,86187
b	-0,77214	1	0,264411	0,969304
c	0,36717	0,264411	1	0,039862
d	-0,86187	0,969304	0,039862	1

Parametry b a d jsou silně korelované.

Základní statistické charakteristiky modelu M1

Vícenásobný korel. koef. R :	0,9870524896
Koeficient determinace R ² :	0,9742726172
Predikovaný korel. koef. R _p :	0,9625273952
Stř. kvadratická chyba predikce MEP :	4,91388652
Akaikeho informační kritérium :	39,61628493

Regresní diagnostika:

Reziduální součet čtverců :	87,71627841
Průměr absolutních reziduí :	-0,004120706299
Reziduální směr. odchylka :	1,996773288
Reziduální rozptyl :	3,987103564
Šikmost reziduí :	0,07071771294
Špičatost reziduí :	3,702872097

Cook-Weisbergův test heteroskedasticity

Hodnota kritéria CW : 1,780249917
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$: 3,841458829
Pravděpodobnost : 0,1821186411
Závěr : Rezidua vykazují homoskedasticitu.

Jarque-Berrův test normality

Hodnota kritéria JB : 0,8416417069
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,2)$: 5,991464547
Pravděpodobnost : 0,656507702
Závěr : Rezidua mají normální rozdělení.

Waldův test

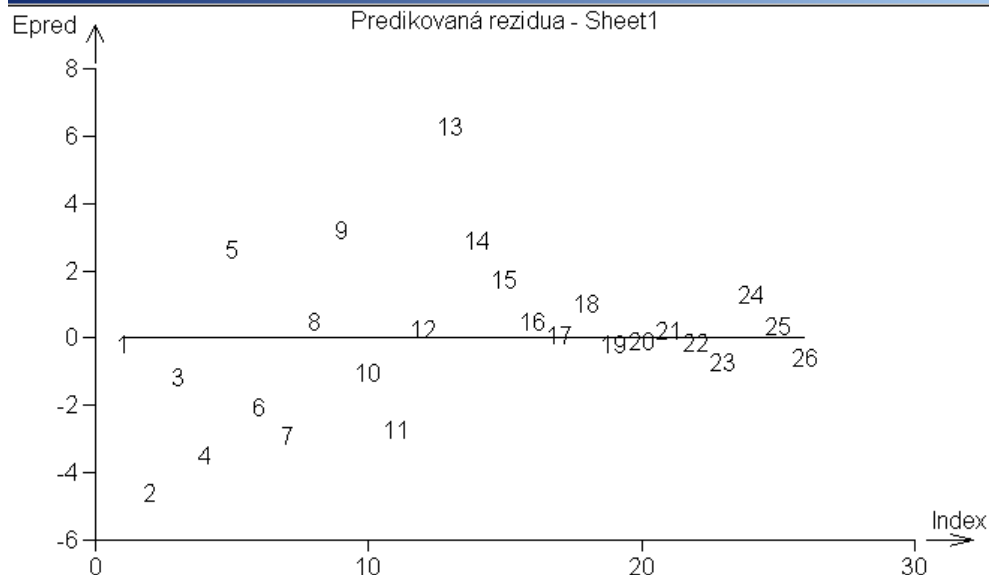
autokorelace

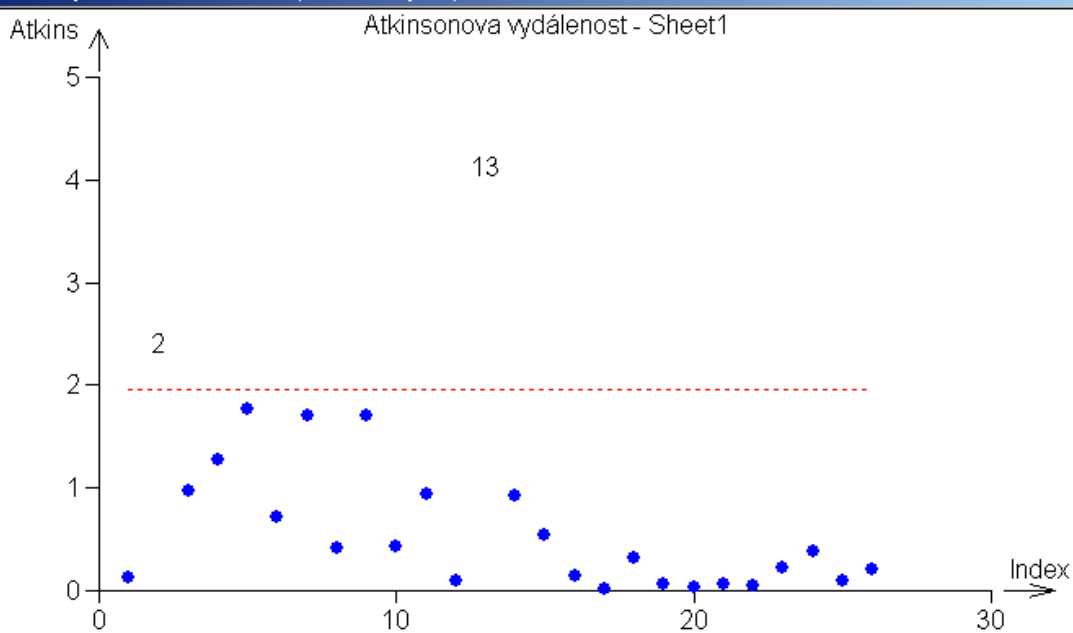
Hodnota kritéria WA : 0,8607742799
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$: 3,841458829
Pravděpodobnost : 0,1821186411
Závěr : Autokorelace je nevýznamná

Znaménkový test reziduí

Hodnota kritéria Sg : 1,000800961
Kvantil $N(1-\alpha/2)$: 1,959963999
Pravděpodobnost : 0,3169230447
Závěr : V reziduích není trend.

Predikovaná rezidua - Sheet1





Ze souboru dat budou vypuštěny body 2 a 13; bude zpracován model M2:

1.4.2 Návrh modelu M2

$a^0 = 98,7$

$b^0 = -6$

$c^0 = -0,05$

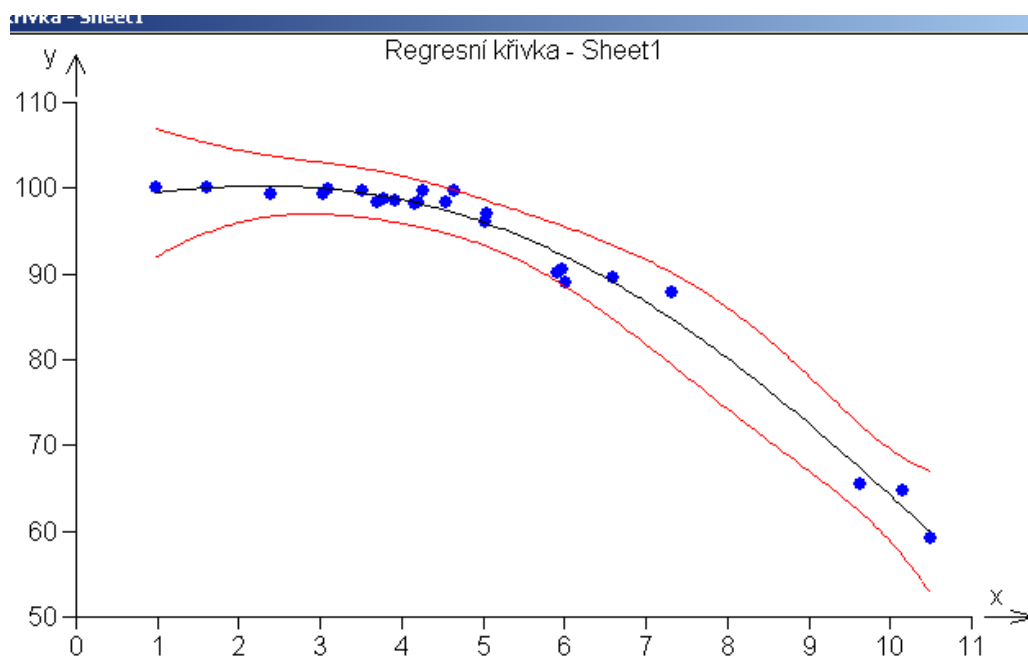
$d^0 = 0,004$

Všechny použité metody odhadu parametrů poskytly téměř identické výsledky.

Odhady parametrů modelu M2:

Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
a	97,99543589	1,902598	94,02669	101,9642
b	-5,232680418	1,159994	-7,65239	-2,81298
c	-0,071973746	0,004675	-0,08173	-0,06222
d	0,004314334	0,001384	0,001428	0,007201

Graf regresní křivky modelu M2:



Korelační matice koeficientů pro M2:

	a	b	c	d
a	1	-0,77373	0,16175	-0,85608
b	-0,77373	1	0,467571	0,975104
c	0,16175	0,467571	1	0,278304
d	-0,85608	0,975104	0,278304	1

Parametry b a d jsou silně korelované.

Základní statistické charakteristiky modelu M2

Vícenásobný korel. koef. R :	0,99277127
Koeficient determinace R ² :	0,985594794
Predikovaný korel. koef. R _p :	0,977313567
Stř. kvadratická chyba predikce MEP :	3,136930536
Akaikeho informační kritérium :	24,53761734

Regresní diagnostika:

Reziduální součet čtverců :	47,80456895
Průměr absolutních reziduí :	0,000400542
Reziduální směr. odchylka :	1,546036367
Reziduální rozptyl :	2,390228447
Šikmost reziduí :	0,014132432
Špičatost reziduí :	2,951329638

Cook-Weisbergův test heteroskedasticity

Hodnota kritéria CW : 1,103867801
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$: 3,841458829
Pravděpodobnost : 0,293418848
Závěr : Rezidua vykazují homoskedasticitu.

Jarque-Berrův test normality

Hodnota kritéria JB : 0,058898533
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,2)$: 5,991464547
Pravděpodobnost : 0,970980138
Závěr : Rezidua mají normální rozdělení.

Waldův test**autokorelace**

Hodnota kritéria WA : 0,000847885
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$: 3,841458829
Pravděpodobnost : 0,293418848
Závěr : Autokorelace je nevýznamná

Znaménkový test**reziduí**

Hodnota kritéria Sg : 0,245277828
Kvantil $N(1-\alpha/2)$: 1,959963999
Pravděpodobnost : 0,806241318
Závěr : V reziduích není trend.

1.4 Závěr:

Model popisuje dobře experimentální data. Model M2 (po odstranění odlehlých bodů) má nižší hodnotu MEP a AIC. Parametry b a d, které jsou korelované, mají vyšší hodnotu směrodatné odchylky.

2. Stanovení doby zdržení materiálu v rotační kalcinační peci

2.1 Zadání

Doba zdržení materiálu v kalcinační peci je významným faktorem ovlivňujícím výsledek kalcinace. Pro rotační pec REALISTIC je třeba stanovit dobu zdržení monohydrátu $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v závislosti na naklonění pece (*sklon* [mm]) a otáčkách pece (*ot* [min^{-1}]).

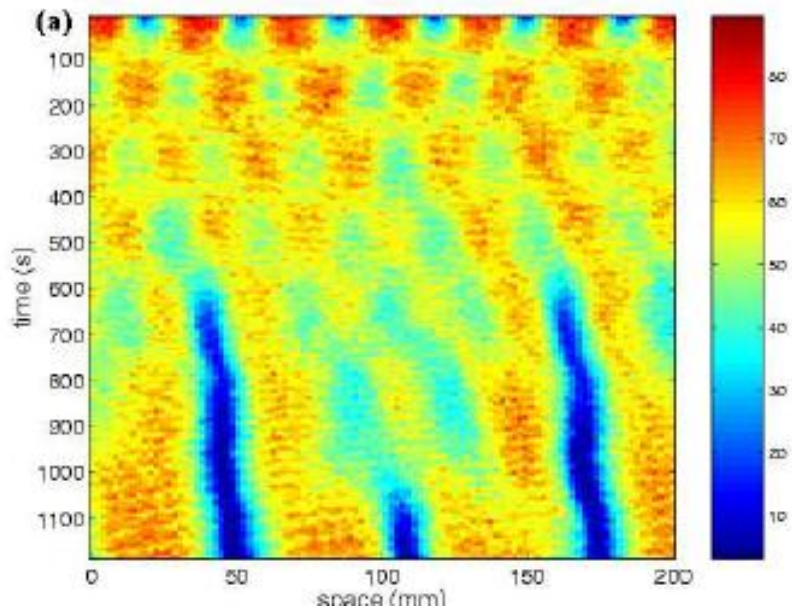
Pohyb práškového nebo granulovaného materiálu v nakloněné rotující rouře je složitý proces; je popsán v odborné literatuře^{1,2,3,4} jako pohyb ve vlnách, které vznikají v důsledku nehomogenity velikosti částic práškového nebo granulovaného materiálu (obrázek č. 1).

Závislost doby zdržení t materiálu na sklonu a otáčkách pece popisuje empirický vztah⁵:

$$t = \frac{K}{(\text{sklon} \times \text{ot})}, \text{ kde } K \text{ je konstanta založená na geometrii pece}$$
$$K = 0,19 \cdot L/D, \text{ kde } L \text{ je délka a } D \text{ průměr pece}$$

Obrázek č. 1: pohyb materiálu v rotující rouře (peci)

Koncentrace materiálu, která odpovídá "výšce vln (mm) je znázorněna relativní barevnou stupnicí.



¹ Zeina S. Khan¹, Wayne A. Tokaruk¹ and Stephen W. Morris¹: Oscillatory granular segregation in a long drum mixer. Europhysics Letters, Preprint.

² I. Aranson, L.S. Tsimring: Dynamics of axial separation in long rotating drums. arXiv:patt-sol/9810004 v1 11 Oct 1998

³ Christopher R. J. Charles, Zeina S. Khan and Stephen W. Morris: Pattern scaling in the axial segregation of granular materials in a rotating tube. PREPRINT will be submitted to Phys. Rev. E. brief reports

⁴ Zeina S. Khan and Stephen W. Morris: Subdiffusive axial transport of granular materials in a long drum mixer. Department of Physics, University of Toronto, 60 St. George St., Toronto, Ontario, Canada M5S 1A7 (Dated: January 2, 2005)

⁵ US.Bur. Mines Tech Paper, 384, 1927 v Perry J.H.: Chemical Engineers Handbook, ruský překlad, 1969

2.2 Data

Data jsou v tabulce č. 1. Pro měření byla část monohydrátu obarvena tekutým pigmentem a použita jako značkovací materiál pro určení doby zdržení materiálu v peci za daných podmínek (dávkování konstatní, naklonění a otáčky pece měněny). V celém rozsahu sklonů a otáček se podařilo nalézt jednotný vztah mezi dobou zdržení a sklonem a otáčkami pece. Pro otáčky pod 2 ot/min a sklon pod 20 mm byly nalezeny odlišné parametry nelineární závislosti; proto jsou data rozdělena do tří skupin:

- 1 standardní podmínky – sklon nad 20 mm, otáčky nad 2 ot/min).
- 2 nízké otáčky
- 3 nízký sklon

Tabulka č. 1: data doba zdržení

sklon (mm)	otáčky (min ⁻¹)	doba (min)	
35	3	70	standardní podmínky
50	4	35	
50	5	29,5	
50	11,5	19	
50	15	13	
50	20	9,5	
120	5	12,8	
120	10	7	
120	15	5,7	
120	20	3,5	
80	2,25	44	
80	5	20,5	
80	10	10,5	
80	15	8	
80	20	6,5	
50	2	68,5	nízké otáčky
120	2	29,5	
80	2	43	
20	2	99	
110	1,5	45	
10	1,2	272	
50	0,6	286	
110	0,6	189	
80	0,6	256	
20	2	99	nízký sklon
20	5	57	
20	8,5	41	
20	10	35	
20	15	27	
20	20	22	
10	1,2	272	
10	4	112	
10	8,25	79	
10	12	60,3	
10	18,5	53	

2.3 Program

QC Expert 2.5

R verze 2.1. 0

2.4 Řešení

Pro všechna data byl nalezen jednotný vztah mezi dobou zdržení t , *sklonem* a otáčkami ot :

$$t = P1/(sklon^{P2} * ot^{P3})$$

2.4.1 Standardní podmínky stanovení parametrů nelineární závislosti

Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
P1	4829,16841	971,6615	2712,1	6946,237
P2	0,917704224	0,052105	0,804178	1,031231
P3	0,895066926	0,042048	0,803452	0,986682
Korelační matice parametrů :		P1	P2	P3
	P1	1	0,960199	0,098507
	P2	0,960199	1	-0,16808
	P3	0,098507	-0,16808	1
Statistické charakteristiky regrese				
Vícenásobný korel. koef. R :	0,99537966			
Koeficient determinace R ² :	0,990780668			
Predikovaný korel. koef. Rp :	0,961186184			
Stř. kvadratická chyba predikce MEP :	12,06802626			
Akaikeho informační kritérium :	21,79628778			

regresní diagnostika modelu pro standardní podmínky

Cook-Weisbergův test heteroskedasticity

Hodnota kritéria CW : 0,761406864
Kvantil Chi²(1-alfa,1) : 3,841458829
Pravděpodobnost : 0,382888606
Závěr : Rezidua vykazují homoskedasticitu.

Jarque-Berrův test normality

Hodnota kritéria JB : 0,57156591
Kvantil Chi²(1-alfa,2) : 5,991464547
Pravděpodobnost : 0,751425692
Závěr : Rezidua mají normální rozdělení.

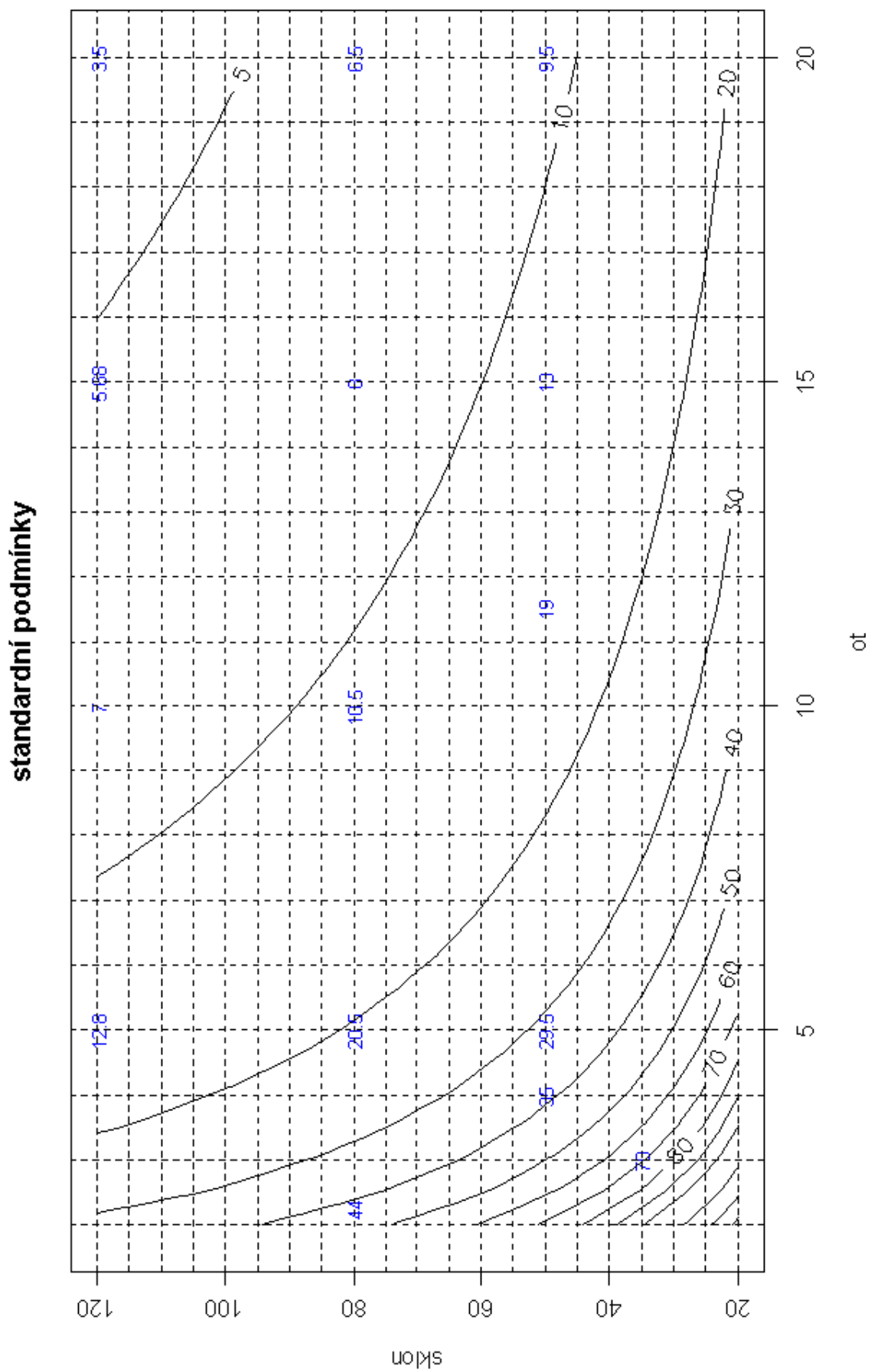
Waldův test autokorelace

Hodnota kritéria WA :	0,00013577
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$:	3,841458829
Pravděpodobnost :	0,382888606
Závěr :	Autokorelace je nevýznamná

Znaménkový test reziduí

Hodnota kritéria Sg :	0,556417573
Kvantil $N(1-\alpha/2)$:	1,959963999
Pravděpodobnost :	0,577925429
Závěr :	V reziduích není trend.

graf závislosti pro standardní podmínky



2.4.2 Nízké otáčky stanovení parametrů nelineární závislosti

Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
P1	1161,322	158,9737	772,3273	1550,316
P2	0,523727	0,04091	0,423624	0,62383
P3	1,348156	0,094449	1,117048	1,579264
Korelační matice parametrů :				
	P1	1	P2	P3
	P1	1	0,975631	0,624045
	P2	0,975631	1	0,722115
	P3	0,624045	0,722115	1
Statistické charakteristiky regrese				
Vícenásobný korel. koef. R :	0,994159			
Koeficient determinace R ² :	0,988351			
Predikovaný korel. koef. Rp :	0,973818			
Stř. kvadratická chyba predikce MEP :	267,4828			
Akaikeho informační kritérium :	49,01277			

regresní diagnostika pro nízké otáčky

Cook-Weisbergův test heteroskedasticity

Hodnota kritéria CW :	0,352749
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$:	3,841459
Pravděpodobnost :	0,552561
Závěr :	Rezidua vykazují homoskedasticitu.

Jarque-Berrův test normality

Hodnota kritéria JB :	0,83591
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,2)$:	5,991465
Pravděpodobnost :	0,658392
Závěr :	Rezidua mají normální rozdělení.

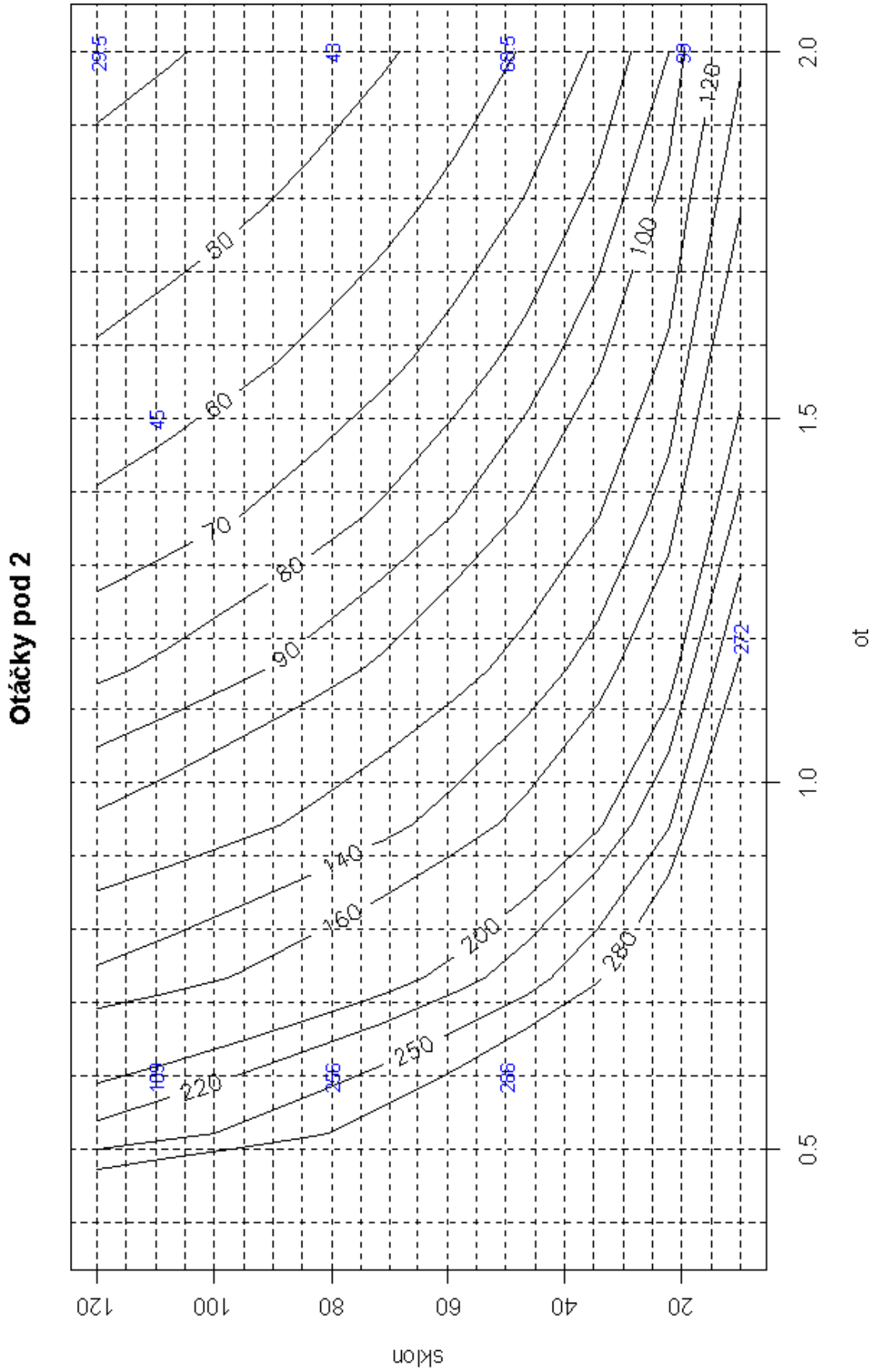
Waldův test autokorelace

Hodnota kritéria WA :	0,188259
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$:	3,841459
Pravděpodobnost :	0,552561
Závěr :	Autokorelace je nevýznamná

Znaménkový test reziduí

Hodnota kritéria Sg :	1,485956
Kvantil $N(1-\alpha/2)$:	1,959964
Pravděpodobnost :	0,137291
Závěr :	V reziduích není trend.

graf závislosti pro nízké otáčky



2.4.3 Nízký sklon stanovení parametrů nelineární závislosti

Odhady parametrů	Parametr	Směr. odchylka	Dolní mez	Horní mez
P1	2640,362	387,2545	1747,351	3533,372
P2	0,939757	0,062038	0,796698	1,082816
P3	0,65303	0,019117	0,608945	0,697115
Korelační matice parametrů :				
	P1	1	P2	P3
	P1	1	0,991011	-0,1942
	P2	0,991011	1	-0,28221
	P3	-0,1942	-0,28221	1
Statistické charakteristiky regrese				
Vícenásobný korel. koef. R :	0,997989			
Koeficient determinace R ² :	0,995982			
Predikovaný korel. koef. R _p :	0,957509			
Stř. kvadratická chyba predikce MEP :	191,472			
Akaikeho informační kritérium :	37,85864			

regresní diagnostika pro nízký sklon

Cook-Weisbergův test heteroskedasticity

Hodnota kritéria CW :	0,29837
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$:	3,841459
Pravděpodobnost :	0,584906
Závěr :	Rezidua vykazují homoskedasticitu.

Jarque-Berrův test normality

Hodnota kritéria JB :	2,507766
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,2)$:	5,991465
Pravděpodobnost :	0,285394
Závěr :	Rezidua mají normální rozdělení.

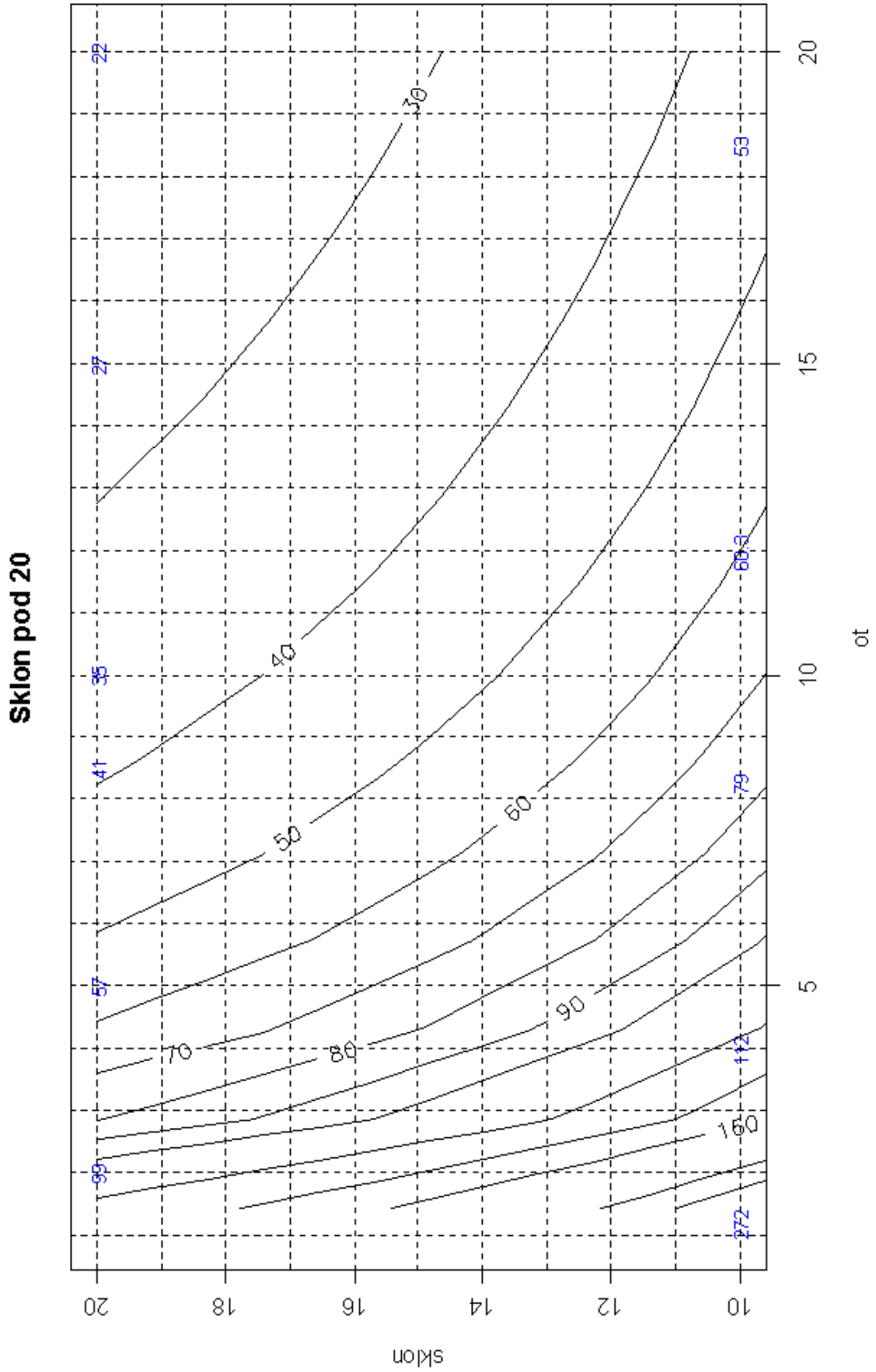
Waldův test autokorelace

Hodnota kritéria WA :	0,508023
Kvantil $\chi^2(1-\alpha,1)$:	3,841459
Pravděpodobnost :	0,584906
Závěr :	Autokorelace je nevýznamná

Znaménkový test reziduí

Hodnota kritéria S _g :	1,669343
Kvantil $N(1-\alpha/2)$:	1,959964
Pravděpodobnost :	0,095049
Závěr :	V reziduích není trend.

graf závislosti pro nízký sklon



2.5 Závěr

Pro dobu zdržení materiálu v peci REALISTIC byla nalezena empirická závislost na otáčkách a sklonu pece. Při provádění experimentů nebylo možné se vyhnout omezením, která plynou z technologického uspořádání pece:

- rozsah hodnot sklonu pece i otáček je omezen konstrukcí zařízení; hodnoty těchto proměnných jsou zcela jistě zatíženy chybou
- měření doby zdržení materiálu je zatíženo chybou, která vyplývá ze způsobu, jakým se materiál pohybuje (vlny); v závislosti na podmínkách experimentu jsou “vlny” různě široké a je těžké dosátněčně přesně rozhodnout, kdy materiál reálně opustí prostor pece
- parametr P1 je konstanta pouze pro danou pec
- doba zdržení se bude pro různé materiály zcela jistě lišit

Nalezený model a odhadnuté parametry jsou dobrou pomůckou pro nastavené kalcinační pece REALISTIC, protože doba zdržení je významným technologickým faktorem při kalcinaci. Je však třeba mít na paměti, že nalezená závislost a odhady parametrů jsou použitelné pouze pro daný materiál a dané technologické zařízení (rotační kalcinační pec REALISTIC).