

Krzysztof Bartoszewski

## Nowa metoda wyznaczania stałych $k$ i $L$ w równaniu krzywej studium BZT

Do charakteryzowania, w sposób pośredni, zawartości związków organicznych w wodach lub ściekach stosowane jest nadal oznaczenie wartości BZT<sub>s</sub>. Krzywa zużycia tlenu (krzywa BZT) fazy pierwszej (utlenianie zw. węgla) opisywana jest w większości przypadków scałkowanym równaniem reakcji monomolekularnej pierwszego rzędu w postaci:

$$BZT(t) = L \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (1)$$

w którym:

- BZT(t) — wartość BZT po czasie  $t$ ,  $gO_2/m^3$ ,
- $L$  — wartość BZT dla  $t \rightarrow \infty$ ,  $gO_2/m^3$ ,
- $k$  — stała szybkości zużycia tlenu,  $d^{-1}$ ,
- $t$  — czas inkubacji,  $d$ .

Istotne znaczenie fizykalne ma stała szybkości zużycia tlenu ( $k$ ). Wartość tej stałej określa podatność zanieczyszczeń wody lub ścieków na rozkład biochemiczny. Im wartość  $k$  jest większa, tym szybszy jest rozkład danego substratu. W rzeczywistości wartość parametru  $k$  nie jest stała, lecz zależy od warunków fizycznych i chemicznych środowiska (temperatura, zasolenie, pH, zawartość inhibitorów itd.) oraz od zawartości aktywnej masy w biomasie.

W równaniu (1) występują dwie niewiadome  $L$  i  $k$ , których wartości wyznacza się na podstawie tzw. krzywej studium BZT, tj. doświadczalnego określenia wartości BZT(t) dla różnych czasów inkubacji (t). Do najczęściej stosowanych metod wyznaczania stałych  $L$  i  $k$ , bazujących na równaniu (1), zalicza się:

- metodę analityczno-graficzną opartą na metodzie najmniejszych kwadratów,
- metodę gradientową,
- metodę momentów,

- metodę logarytmiczną,
- metodę graficzną,
- metodę Rhamé'a.

Metoda analityczno-graficzna polega na tym, że z wykreślonej krzywej studium BZT szacujemy (by eye) wartość  $L_0(gO_2/m^3)$ . Krzywa najlepiej aproksymująca punkty pomiarowe zapewnić musi minimum sumy kwadratów odchyłek, tj.:

$$\Sigma R^2 = \Sigma (y - y')^2 \rightarrow \min \quad (2)$$

gdzie:  $y$  — wartości BZT(t) obliczone z równania (1)  
 $y'$  — pomierzone wartości BZT(t)

Wyznaczenie parametrów  $k$  i  $L$  równania (1), spełniającego równanie (2), otrzymuje się przez obliczenie pochodnych cząstkowych  $\Sigma R^2$  po parametrach  $k$  i  $L$ , a następnie przyrównanie tych pochodnych do zera. Wynikiem tego postępowania jest układ dwu równań normalnych, z których po rozwiązaniu otrzymuje się poszukiwane parametry  $k$  i  $L$ . Dla równania krzywej BZT układ równań normalnych z dwoma niewiadomymi:  $k$  i  $b$  ma postać:

$$\begin{aligned} \Sigma \log(L_0 - y') &= -k \cdot \Sigma t + n \cdot b \\ \Sigma t \cdot \log(L_0 - y') &= -k \cdot \Sigma t^2 + b \cdot \Sigma t \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie:  $n$  — liczba punktów pomiarowych  
 $b = \log(L)$

W metodzie gradientowej przyjmuje się liniową zależność pomiędzy szybkością zmian BZT a BZT pozostałym, co opisuje równanie:

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot (L - y) \quad (4)$$

w którym:  $y$  — wartość BZT,  $gO_2/m^3$

Następnie metodą najmniejszych kwadratów (równanie 2) wyznacza się układ dwu równań normalnych, z których oblicza się wartości  $k$  i  $L$ .

W metodzie momentów zakłada się, że suma pomierzonych wartości BZT( $t$ ), tj.  $\Sigma y'$  podzielona przez sumę iloczynu ich wartości i czasu, tj.  $\Sigma(t \cdot y')$  oraz wartość  $\Sigma y'/L$  są jedynie funkcją stałej szybkości  $k$ . W metodzie tej konieczne jest posiadanie nomogramu ujmującego te dwie zależności.

W metodzie logarytmicznej zakłada się, że pomierzone wartości BZT( $t$ ) spełniają równanie liniowe:

$$\text{BZT}(t) = m \cdot \log(t) + b \quad (5)$$

Następnie metodą najmniejszych kwadratów (równanie 2) wyrównuje się równanie (5), z którego po przekształceniach wyznacza się wartości  $k$  i  $L$ .

W metodzie graficznej wykreśla się (przekształcenie równania 1) zależność pomiędzy  $\ln(L_0 - y')$  — oś  $Y$  a czasem  $t$  — oś  $X$ . Wartość  $L_0$  wyznacza się tak samo jak w metodzie analityczno-graficznej. W tym układzie współrzędnych równanie (1) winno być linią prostą, z którego oblicza się wartości  $k$  i  $L$ .

W metodzie Rhame'a zakłada się, że zależność pomiędzy dwiema wartościami BZT( $t$ ) dla czasu  $t$  i czasu dwukrotnie większego spełnia następujące równanie empiryczne:

$$L = \frac{M^2}{(2 \cdot M - N)} \quad (6)$$

$$k = \frac{1}{(T - t)} \cdot \log \left( \frac{M}{N - M} \right) \quad (7)$$

gdzie:  $M$  — BZT( $t$ ) dla czasu  $t$ ,  $gO_2/m^3$   
 $N$  — BZT( $t$ ) dla czasu  $2 \cdot t$ ,  $gO_2/m^3$   
 $T$  — czas i  $T = 2 \cdot t$ , d

Rhame zaleca przyjmowanie możliwe największych wartości czasu  $t$ , w którym spełnione jest równanie 1.

Wadą dotychczas stosowanych metod jest konieczność wykreślania (w różnych układach współrzędnych) krzywej studium BZT oraz przyjęcie założenia, że krzywa studium BZT spełnia warunki wstępne każdej z tych metod. Oznacza to, że minimalizacja sumy kwadratów odchyłek nie stanowi kryterium wyboru, lecz zgodność z założeniami wstępnymi. Wynika stąd, że dla tych samych danych (tab. 3) w każdej z wymienionych metod, otrzymuje się inną wartość sumy kwadratów odchyłek wartości pomierzonej i wartości obliczonej.

W metodzie proponowanej w niniejszym artykule dąży się do takiego wyznaczenia wartości  $L$  i  $k$ , aby suma kwadratów odchyłek wartości obliczonych z równania (1) i wartości pomierzonych dążyła do minimum. Spełnienie tego warunku zapewnia najlepszą zgodność obliczonej krzywej z przebiegiem punktów pomiarowych. W metodzie tej przyjęto, że:

- wyznaczone z krzywej studium BZT wartości  $L$  i  $k$  zapewniają zawsze minimum sumy kwadratów odchyłek,
- obliczenia prowadzone będą numerycznie z automatyczną kontrolą zgodności szybkości zużycia tlenu z równaniem reakcji monomolekularnej pierwszego rzędu.

Proponowana metoda obliczeń daje znacznie lepszą dokładność w stosunku do metod obecnie stosowanych. Jest ona również znacznie prostsza w stosowaniu praktycznym (wykorzystanie komputera).

## Metodyka obliczeń

Obliczenia wykonuje się metodą iteracyjną. Przyjmując, że krzywa studium BZT jest zgodna z równaniem (1), w kroku pierwszym zakłada się, że  $L = \text{BZT}(t_n) + 1$ , tj. że wartość  $L$  równa jest ostatniej pomierzonej wartości BZT powiększonej o jeden. W kroku drugim dokonuje się linearyzacji równania (1) w układzie współrzędnych:  $X = t$  i  $Y = \ln[1 - \text{BZT}(t)/L]$ , z którego metodą najmniejszych kwadratów wyznacza się wartość  $k = k_1$ . W kroku trzecim wyznacza się nową wartość  $L = L_1$  z przekształconego równania (1):

$$L_1 = \text{BZT}(t_n) / [1 - \exp(-k_1 \cdot t_n)] \quad (8)$$

W kroku czwartym wraca się do kroku drugiego z wstawieniem zamiast  $L$  wartości  $L_1$ . Krok piąty jest analogiczny do kroku trzeciego. W kroku drugim i każdym kolejnym parzystym wyznacza się wartość współczynnika korelacji ( $r$ ) przekształconego równania linii prostej. Iteracja ta jest zbieżna, tj. w każdym kolejnym parzystym kroku wartość  $r$  rośnie do pewnej wartości granicznej. Iteracja, przy której wartość  $r$  nie ulega zmianie kończy obliczenia.

Wyznaczona w ostatnim kroku wartość współczynnika korelacji ( $r$ ) służy do oceny zgodności krzywej studium BZT z równaniem reakcji monomolekularnej pierwszego rzędu. Jeżeli w wyniku obliczeń otrzyma się końcową wartość  $r < 0,8$ , to przyjmuje się, że punkty krzywej studium BZT nie spełniają rów-

nienia (1). Do obliczeń wartości  $L$  i  $k$  wg proponowanej metody iteracyjnej opracowany został program na komputer IBM PC [1].

Przykład obliczeń wartości  $L$  i  $k$  proponowaną metodą iteracyjną oparto na danych zamieszczonych w pracy [2]. Wartości krzywej studium BZT ścieków garbarskich (metoda rozcieńczeń) przedstawiono w tabeli 1.

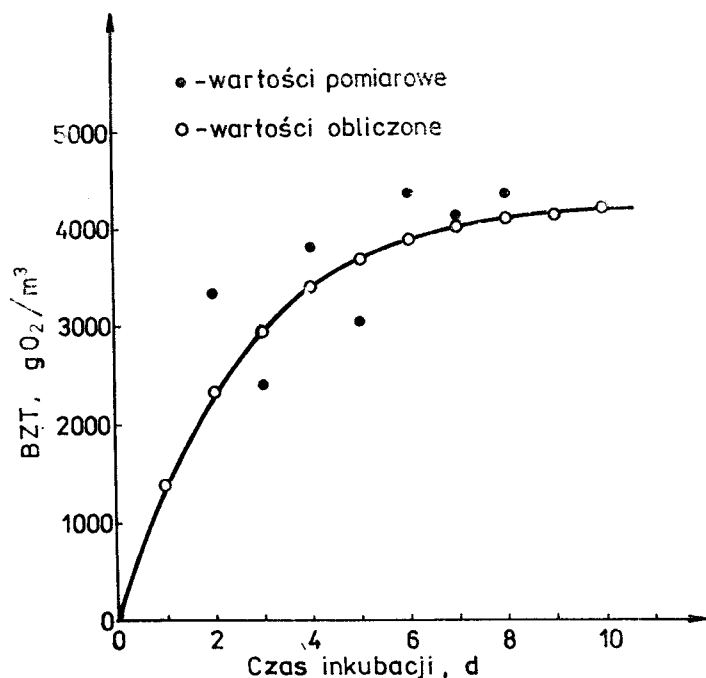
Tabela 1. Wartości BZT dla ścieków garbarskich [2]

Czas [d]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BZT [gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	0	1477	3363	2418	3806	3052	4388	4155	4350	4109	4200

Tabela 2. Wpływ liczby iteracji na obliczanie wartości stałych  $L$  i  $k$ 

Iteracja	$L$ gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	$k$ d <sup>-1</sup>	Współczynnik korelacji ( $r$ )
1	4201	0,528	0,859
5	4271	0,4016	0,900
10	4284	0,3926	0,900
15	4284	0,3921	0,900
20	4284	0,3921	0,930
30	4284	0,3921	0,930

Otrzymane wyniki obliczeń  $L$  i  $k$  w zależności od liczby iteracji przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunku 1. Z obliczeń tych wynika, że od 15. iteracji



Rys. 1. Krzywa studium BZT

wartości  $L$  i  $k$  oraz  $r$  są stałe. Stąd też dla danych z tabeli 1 (wyznaczone metodą iteracyjną) wartości stałych do równania (1) wynoszą:  $L = 4284,9$  g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> i  $k = 0,3921$  d<sup>-1</sup>.

W celu porównania dokładności obliczeń wartości  $L$  i  $k$  różnymi metodami w tabeli 3 przedstawiono wartości tych stałych wraz z sumą kwadratów odchyłek wartości obliczonych z równania (1) z wartościami pomierzonymi (tab. 1). Z zestawienia tego wynika jednoznacznie, że proponowana metoda iteracyjna zapewnia najlepszą aproksymację wartości  $L$  i  $k$  (najmniejsza wartość sumy kwadratów odchyłek). Najgorsze wyniki aproksymacji uzyskuje się w metodzie graficznej (największa wartość sumy kwadratów odchyłek).

Wartości przedstawione w tabeli 3 pokazują także, że w każdej metodzie obliczeń otrzymuje się inne wartości  $L$  i  $k$ . Jednoznacznym kryterium wyboru optymalnych wartości  $L$  i  $k$  jest minimalizacja wartości sumy kwadratów odchyłek. Proponowana metoda iteracyjna minimalizację tę zapewnia.

Tabela 3. Porównanie dokładności obliczeń wartości stałych  $L$  i  $k$  różnymi metodami

Metoda obliczeń	$k$ d <sup>-1</sup>	$L$ gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Suma kwadratów odchyłek
Analit.-graf.	0,113	4600	2,606 · 10 <sup>7</sup>
Gradientowa	0,174	4400	1,332 · 10 <sup>7</sup>
Momentów	0,204	4205	1,126 · 10 <sup>7</sup>
Logarytmiczna	0,138	5200	1,217 · 10 <sup>7</sup>
Graficzna	0,117	3850	3,562 · 10 <sup>7</sup>
Rham'a	0,210	4450	0,820 · 10 <sup>7</sup>
Iteracyjna	0,392	4284	0,228 · 10 <sup>7</sup>

## Wnioski

1. Współczynniki krzywej BZT ( $L$  i  $k$ ) mają istotne znaczenie w technologii wód i ścieków oraz w ochronie wód przed zanieczyszczeniem. Wartości te można wyznaczać wieloma metodami, z różnym stopniem dokładności.

2. Zaproponowana nowa iteracyjna metoda wyznaczania wartości  $L$  i  $k$  jest prosta w użyciu (wykorzystanie programu komputerowego) oraz zapewnia najlepszą aproksymację równania modelowego do danych pomiarowych (minimalizacja sumy kwadratów odchyłek). Metoda ta pozwala także na automatyczną kontrolę zgodności szybkości zużycia tlenu z równaniem reakcji monomolekularnej pierwszego rzędu.

## LITERATURA

1. W. SŁOMKA: Program WSK2 do obliczeń krzywej BZT. Politechnika Wroclawska, Inst. Inż. Ochr. Środow., Wrocław 1991 (nie publikowane).
2. N. L. NEMEROW: Stream, Lake, Estuary, and Ocean Pollution. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1985.

---

**A NEW METHOD OF DETERMINING THE CONSTANTS  $k$  AND  $L$  IN THE EQUATION OF THE BOD CURVE**

*A new iteration method is proposed for determining the constants  $k$  and  $L$  incorporated in the equation of the BOD curve for the first stage (removal of carbonaceous compounds). The method is consistent with the least-square me-*

*thod and provides a good approximation of the model equation  $BOD = L \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)]$  to the measured results. Another advantage of the method is the minimization of the sum of deviation squares for calculated and measured values. Using the method proposed, it is possible to control automatically the agreement between the oxygen consumption rate and the equation of a first-order monomolecular reaction.*