

A.2.2.1  
54/2008

**Raport Badawczy**  
**Research Report**

**RB/51/2008**

**Zastosowanie dwukrokowej  
metody estymacji gęstości do  
analizy rozkładów wielkości  
cząstek w układach zawiesin  
polidispersyjnych w ściekach**

**J. Jarnicka, M. Kęszycka**

**Instytut Badań Systemowych**  
**Polska Akademia Nauk**

**Systems Research Institute**  
**Polish Academy of Sciences**



# **POLSKA AKADEMIA NAUK**

## **Instytut Badań Systemowych**

ul. Newelska 6

01-447 Warszawa

tel.: (+48) (22) 3810100

fax: (+48) (22) 3810105

Kierownik Pracowni zgłaszający pracę:  
Prof. dr hab. inż. Zbigniew Nahorski

Warszawa 2008

# ZASTOSOWANIE DWUKROKOWEJ METODY ESTYMACJI GĘSTOŚCI DO ANALIZY ROZKŁADÓW WIELKOŚCI CZĄSTEK W UKŁADACH ZAWIESIN POLIDYSERSYJNYCH W ŚCIEKACH

JOLANTA JARNICKA, MAGDALENA KĘSZYCKA

## 1. WSTĘP

Gospodarka wodno-ściekowa, realizowana kompleksowo, pozwala na osiągnięcie właściwych efektów ekologicznych i minimalizację zagrożenia w środowisku. Prawidłowa realizacja zadań oczyszczania ścieków jest równoznaczna z odpowiednią kontrolą jakości ścieków oczyszczonych, odprowadzanych do środowiska wodnego. Wymagania dotyczące stopnia oczyszczania ścieków i redukcji ilości substancji szkodliwych zależą od obciążenia oczyszczalni, wyrażonego równoważną liczbą mieszkańców *RLM*, i powinny być zgodne z wymaganiami rozporządzenia Ministra Środowiska z 2006 roku. Ochrona środowiska przyrodniczego, przy założeniu spełnienia standardów w zakresie odprowadzania oczyszczanych ścieków, to w skrócie główny cel oczyszczania ścieków.

Stosowane w oczyszczaniu ścieków procesy jednostkowe wywołują zmiany fizyczne i chemiczne w składzie oraz strukturze cząstek stałych w ściekach, powodując tym samym zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń, i oczyszczenie ścieków. Cząstki organiczne i nieorganiczne znajdujące się w ściekach tworzą łatwo i trudno opadające zawiesiny, których obecność jest niepożądana na odpływie do odbiornika. Zwiększone stężenie zawiesin w ściekach oczyszczonych, wprowadzanych do wód powierzchniowych, powoduje wytrącanie się osadów na dnie odbiornika, a w przypadku wprowadzenia ścieków o podwyższonej zawartości zawiesin do gruntu – zmniejszenie jego wodoprzepuszczalności i zdolności przewietrzania. Tym samym zawiesiny są składnikiem niepożądanym i dlatego też kontrolowanym w układach oczyszczania ścieków.

Prowadzone badania oceny jakości ścieków dostarczają wielu informacji dotyczących ich stanu. Analizy prowadzone są przede wszystkim w kierunku stwierdzenia rodzaju i ilości występujących w nich zanieczyszczeń oraz określenia sposobów ich eliminacji. Stężenie zawiesin w ściekach surowych i oczyszczonych łatwo naocznie ocenić poprzez ich barwę oraz mętność. Mętność wywołana jest przez zawiesinę lub koloidy pochodzenia naturalnego, mineralnego i organicznego. Typowe badania zawiesiny ogólnej prowadzone w laboratoriach pozwalają na ocenę ilości substancji zawieszonych metodami pośrednimi – wagowymi bądź objętościowymi. W badaniach tych ocenia się ilość zawiesin z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego, brakuje natomiast informacji o morfologii zawiesin, budowie przestrzennej cząstek oraz ich wielkości. Kształt cząstek, wymiar i własności powierzchniowe mają ogromny wpływ na zachowanie się zawiesiny (zob. [2]), a diagnoza budowy przestrzennej pozwala lepiej zrozumieć zachodzące istotne zjawiska sorpcji, wymiany jonowej, oraz procesy katalizy z udziałem enzymów i katalizatorów mineralnych (zob. [1]).

Analiza wielkości cząstek tworzących zawiesiny w układach niejednorodnych jest obecnie możliwa przy użyciu metod optycznych w granulometrach laserowych. Uzyskiwany wynik pomiaru dotyczy procentowego rozkładu objętości, liczby lub powierzchni cząstek znajdujących się w systemie. Wyznaczone doświadczalnie, za pomocą granulometru

laserowego, rozkłady wielkości cząstek mogą być wykorzystywane do diagnozy stanu badanego materiału.

Rozkłady wielkości cząstek można przybliżyć również stosując różne metody estymacji gęstości (zob. np. [6], [10]), zarówno parametryczne, jak i nieparametryczne. Dobrym narzędziem okazuje się tu zwłaszcza *metoda dwukrokowa* (zob. [7] [9] i [8]), pozwalająca, oprócz analizy rozkładu, wyodrębnić także poszczególne składowe, w uzyskiwanych najczęściej, rozkładach wielomodalnych.

## 2. CHARAKTERYSTYKA I SPOSOBY OCENY CZĄSTEK

Zawiesiny to najczęściej układy polidispersyjne charakteryzujące się zawartością cząstek stałych o różnicowanych rozmiarach i kształtach. Przyjrzyjmy się dokładniej sposobom charakteryzowania i analizy tych cząstek.

### 2.1. Pojedyncze cząstki zawiesiny.

Kształty i rozmiary cząstek zawiesiny, zarówno w ściekach jak i w wodach, mogą być różnorodne. Rozmiar przyjmuje wartości z szerokiego zakresu, a kształt zazwyczaj odbiega od modelowej kuli. W literaturze często operuje się pojęciem *średnicy zastępczej*, której wartość może odpowiadać różnym własnościom badanej cząstki niekulistej. W zależności od przyjętej metody jej pomiaru (zob. [2]) podaje się trzy podstawowe grupy średnic zastępczych: średnica statystyczna koła, średnica zastępcza kuli oraz średnica statystyczna. Często stosowane jest również określenie sferyczności  $\psi$  i związanego z nią czynnika kształtu  $\varphi$ , gdzie

$$\psi = \frac{1}{\varphi}.$$

W przypadku cząstek kulistych czynnik kształtu  $\varphi = 1$ , a zatem  $\psi = 1$ . Oczywiście wraz ze wzrostem nieregularności kształtu cząstek,  $\psi \rightarrow 0$ .

Kształt cząstki determinowany jest przez trzy wielkości: szerokość, długość i wysokość, oznaczane odpowiednio literami  $B$ ,  $L$  oraz  $H$ . W przypadku gdy

$$(2.1) \quad B = L = H,$$

mówimy o *cząstkach izomerycznych*. Przy ich pomocy można scharakteryzować kształt *cząstek nieizomerycznych*, a więc nie spełniających własności (2.1), uwzględniając proporcje rozmiarów wydłużenia  $n$  i spłaszczenia  $m$ , przy czym

$$m = \frac{L}{B} \rightarrow n = \frac{B}{H}.$$

Należy również pamiętać o dwóch ważnych cechach każdej cząstki — *powierzchni* i *objętości* (oznaczanych odpowiednio  $f_s$  i  $v_s$ ), które można wyznaczyć za pomocą wzorów

$$(2.2) \quad f_s = \pi d_s^2 = \alpha_{s,i} d_i^2,$$

$$(2.3) \quad v_s = \frac{\pi}{6} d_v^3 = \alpha_{v,i} d_i^3,$$

gdzie

- $d_s$  — średnica rzutowa,
- $d_i$  — zmierzona średnica cząstki,
- $d_v$  — średnica objętościowa

oraz

$$(2.4) \quad \alpha_{s,i} = \pi \left( \frac{d_s}{d_i} \right)^2 - \text{powierzchniowy współczynnik kształtu,}$$

$$(2.5) \quad \alpha_{v,i} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{d_v}{d_i} \right)^3 - \text{objętościowy współczynnik kształtu.}$$

Ponadto stosunek

$$\frac{v_s}{f_s}$$

wskazuje stopień dyspersji, który dla cząstek kulistych wynosi  $\frac{1}{6}$  (zob. [12]).

Przekształcając wzory (2.4) i (2.5), otrzymujemy

$$(2.6) \quad \alpha_{v,i} = \frac{\alpha_{iz}}{m\sqrt{n}},$$

$$(2.7) \quad \alpha_{s,i} = 1.57 + C \left( \frac{\alpha_{iz}}{m} \right)^{\frac{4}{3}} \frac{n+1}{n},$$

gdzie

$$\alpha_{iz} = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{8} \frac{k}{\alpha_a} - \text{oznacza współczynnik dla cząstki o kształtach regularnych,}$$

$k, \alpha_a$  – współczynniki typowych kształtów cząstek uwzględniane w równaniu na objętościowy współczynnik kształtu,

$C$  – współczynnik typowych kształtów cząstek uwzględniany w równaniu na powierzchniowy współczynnik kształtu.

Wzory (2.6) i (2.7) dają możliwość opisywania cząstek nieforemnych za pomocą wybranego kształtu cząstki izomerycznej, uwzględniając jedynie stosunki wydłużenia  $n$  i spłaszczenia  $m$  oraz wartość współczynnika  $C$ .

Wartościami średnicy zastępczej trudno jednak opisać kłaczkę osadu czynnego. Mikroorganizmy tworzące osad czynny powinny formować kłaczkę osadu w postaci, która łatwo opada i ulega zagęszczaniu, pozostawiając niską koncentrację zawieszonych ciał stałych w odpływie (zob. [4]). Struktura kłaczkę ma szczególne znaczenie dla właściwości sedymentacyjnych i ściśliwości osadów. Kłaczkę porywają mniejsze cząstki koloidalne w swoją pierzastą strukturę w czasie procesu opadania.

W budowie pojedynczego kłaczkę osadu można wyróżnić element jądra składający się z pierwiastków  $Si$ ,  $Al$  oraz  $Fe$ ,  $Fe_2O_3$  i ortofosforanów wapnia. Analiza chemiczna wykazuje, że jądro stanowi ok. 30 % całkowitej powierzchni kłaczkę i ma charakter nieograniczony (zob. [18]). Pozostałą powierzchnię tworzą: kolonie bakterii, w tym bakterie nitkowate, przyłączona materia, włókna organiczne i substancje zewnątrzkomórkowe.

Do opisu wielkości kłaczków dotychczas najczęściej używaną średnicą była *zastępcza średnica Stokesa*, dana wzorem

$$(2.8) \quad d = \sqrt{\frac{18\eta\nu}{(\rho_s - \rho_c)g}},$$

gdzie  $\rho$ ,  $\nu$ ,  $\rho_s$ ,  $\rho_c$  oraz  $g$  oznaczają:

- $\rho$  – lepkość,
- $\nu$  – prędkość opadania,
- $\rho_s, \rho_c$  – gęstości,
- $g$  – przyspieszenie ziemskie.

Prędkość opadania pojedynczego kłaczką w kolumnie może być porównana z prędkością opadania kuli o tej samej gęstości w podobnych warunkach opadania i średnica cząstki może być obliczona zgodnie z równaniem Stokesa (2.8). Jednakże w zakresie ruchu laminarnego, opadający w cieczy kłaczek może generować szeroki zakres średnic zastępczych i prawo Stokesa nie może być używane do opisu jego wielkości.

## 2.2. Charakterystyka zbioru cząstek.

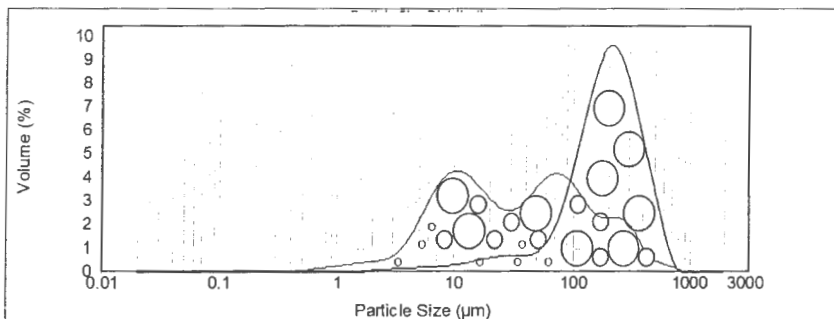
Cząstki mikro zawiesiny o różnych kształtach i wielkościach, włączając tu również zawieszony cząstki koloidalne, tworzą *zbiory wielofrakcyjne*. Szeroki zakres rozmiarów cząstek stałych, definiowany jako udział procentowy objętości  $v$ , powierzchni  $s$ , bądź liczby  $n$  – cząstek o średnicy  $d_i$ , można zobrazować przy pomocy dystrybuanty  $F$  oraz gęstości prawdopodobieństwa  $f$ , jako funkcji  $d_i$ .

Krzywe ilościowego, objętościowego i powierzchniowego procentowego udziału cząstek, czyli odpowiednio  $f(n_i)$ ,  $f(v_i)$  oraz  $f(s_i)$ , najczęściej odbiegają kształtem od rozkładów normalnych. Charakteryzują się różnymi wartościami geometrycznego odchylenia standardowego  $\sigma$  i, w większości przypadków, występowaniem kilku maksimów lokalnych (zob. Rys. 2.1).

Najczęściej, do opisu wielkości cząstek stosuje się przybliżenie mieszaninami rozkładów log-normalnych, co w praktyce oznacza, że po przekształceniu danych do skali logarytmicznej, posługujemy się rozkładami normalnymi.

Oprócz dwuparametrowego rozkładu log-normalnego, rzeczywiste rozkłady wielkości cząstek można aproksymować za pomocą funkcji: Gaudin–Meloya, Gates–Gaudin–Schumann, Weibulla, Nukiyamy–Tanasawy oraz trójparametrowych rozkładów funkcji gamma oraz log-Cauchy’ego (zob. [11], [1], [15], [2]). Rzeczywisty rozkład objętości cząstek jak i ich powierzchni można również opisać funkcją Rosina–Rammlera, najczęściej występującą w postaci dystrybuanty, która jednak nie sprawdza się w odniesieniu do rozkładu liczby cząstek dla danego zbioru elementów.

W poszukiwaniu złożonych rozkładów funkcji do opisu rzeczywistych rozkładów wielkości cząstek sprawdza się statystyczna metoda estymatorów jądrowych umożliwiająca wyznaczenie dowolnego rozkładu zmiennej losowej .



Rys. 2.1. Funkcja  $f(d_i)$  o rozkładzie log-normalnym (jedno i wielomodalnym)

Znając rozkład wielkości cząstek, można przeprowadzić podstawową analizę statystyczną, porównując m. in. wartości średnie oraz modę i medianę. Opis elementów danego zbioru za pomocą tylko jednej wartości liczbowej jest możliwy również przy użyciu średnich średnic zbioru cząstek określanych na podstawie składu granulometrycznego lub pośrednio, w oparciu o parametry rozkładu log-normalnego ([11]). Średnia średnica charakteryzuje, w zastępstwie rzeczywistej populacji, zbiór jednakowych cząstek (zob. [16]). Informacja jaką niesie za sobą reprezentacja jednej wartości liczbowej, w odniesieniu do całej populacji może być użyteczna przy diagnostyce procesów jednostkowych, takich jak np. sedimentacja (zob. [15]).

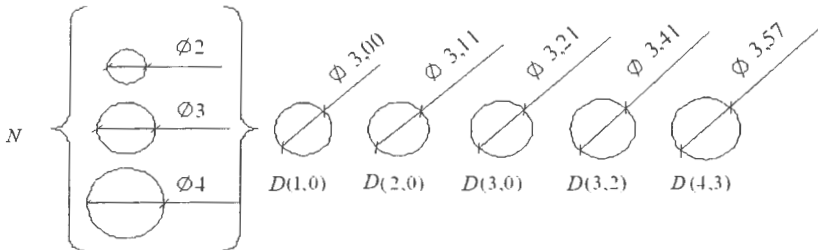
Średnie średnice mogą być obliczane między innymi na podstawie liczby cząstek i ich średnic  $D(1, 0)$ , liczby cząstek i ich powierzchni  $D(2, 0)$ , masy i objętości  $D(3, 0)$ , objętości i powierzchni  $D(3, 2)$  oraz momentu masy i objętości  $D(4, 3)$ . W tabeli 1, poniżej, przedstawiono sposoby wyznaczania średnich wymiarów, w zależności od przyjętej metody.

Oznaczenie	Sposób obliczenia	Uzyskany wynik, $[\mu m]$
$D(1, 0) = X_{nl}$	$\frac{1}{N} \sum_i n_i d_i = \frac{1}{N} \sum L$	3,00
$D(2, 0) = X_{ns}$	$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i n_i d_i^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum S}$	3,11
$D(3, 0) = X_{nv}$	$\sqrt[3]{\frac{1}{N} \sum_i n_i d_i^3} = \sqrt[3]{\frac{1}{N} \sum V}$	3,21
$D(3, 2) = X_{sv}$	$\frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} = \frac{\sum V}{\sum S}$	3,41
$D(4, 3) = X_{vn}$	$\frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} = \frac{\sum M}{\sum V}$	3,57

Tabela 1. Średnie wymiary zawiesiny polidispersyjnej,

$n_i$  – liczba cząstek o średnicy  $d_i$ ,  
 $S$  – powierzchnia,  
 Oznaczenia:  $V$  – objętość,  
 $M$  – masa,  
 $N$  – całkowita liczba cząstek.

Na rysunku poniżej (Rys. 2.2) pokazano zbiór cząstek o średnicach 2, 3 oraz 4  $\mu\text{m}$ , zastąpiony wartościami poszczególnych średnich średnic. Dla podzbioru  $N = 3$  elementów populacji generalnej, odpowiadającej średnicom cząstek o jednostkach umownych, każda ze średnic może być mniej lub bardziej równoważna w obliczeniach.



Rys. 2.2. Zestawienie średnich średnic dla zbioru cząstek  $N \in \{2, 3, 4\}$

Średnica  $D(1,0)$  to średnia arytmetyczna zbioru cząstek, dlatego też dla powyższego zbioru wynosi ona 3,0  $\mu\text{m}$ . Średnica  $D(2,0)$  pozwala na porównanie cząstek na podstawie ich pola powierzchni. Liczymy wszystkie pola powierzchni i dzielimy je przez liczbę cząstek obecnych w systemie, aby uzyskać średnią wartość. Średnia średnica  $D(3,0)$  opisująca zjawiska objętościowe obliczona dla powyższego zbioru  $N$  będzie równa 3,21  $\mu\text{m}$ .

Wartość średniej średnicy  $D(3,2)$  charakteryzuje szereg ważnych procesów i znajduje zastosowanie, między innymi w charakterystyce pyłów czy kropeł deszczu (zob. [13]). Wartość średniej średnicy  $D(4,3)$  pokazuje gdzie danym układowi skoncentrowana jest masa, stąd cząstki o dużych średnicach decydują o jej wartości. Dlatego też dla trzech cząstek o średnicach 2, 3 i 4  $\mu\text{m}$ , przy założeniu tej samej wartości gęstości, uzyskamy wynik średniej średnicy  $D(4,3)$  zbliżony do wartości 4  $\mu\text{m}$ .

### 2.3. Metody oceny zawartości cząstek tworzących zawiesiny.

Z różnych technik pomiarowych jesteśmy w stanie otrzymać różne wyniki. Nie musi to oznaczać błędnie wykonanego przez dane urządzenie pomiaru, lecz możliwość mierzenia różnych właściwości cząstki. Zastosowanie danej techniki może na przykład okazać się słuszne dla danego zakresu cząstek (zob. [19]). Metody oceny wielkości cząstek klasyfikować możemy między innymi ze względu na możliwość podziału badanego materiału na poszczególne frakcje (Tabela 2).



No.	Metody uwzględniające podział materiału na poszczególne frakcje	Metody nie uwzględniające podziału frakcji
1	analiza sedymentacyjna	analiza obrazu
2	analiza sitowa	analiza przy wykorzystaniu pola elektrycznego lub elektromagnetycznego
3	analiza w strumieniu płynów	spektroskopia UV, vis, IR, NMR, ultradźwiękowa
4	-	dyfrakcja laserowa

**Tabela 2.** Metody stosowane przy wyznaczaniu rozmiarów poszczególnych cząstek w zbiorze wielofrakcyjnym

W celu identyfikacji cząstek różnorodnym ich kształtom przyporządkowuje się regularne figury płaskie (zob. [15]), a do określenia ich wielkości można zaproponować, jak już wspomniano wcześniej, wartość średnicy zastępczej. Wymiarowanie cząstek w granulometrze laserowym jest realizowane bez naruszenia struktury zawiesin, które mogą mieć różną postać. Mastersizer 2000 przekształca wynik (korzystając z wyniku pomiaru rzeczywistego kształtu cząstki) na średnicę wyobrażonej sfery, która będzie taka sama objętościowo, jak analizowana cząstka.

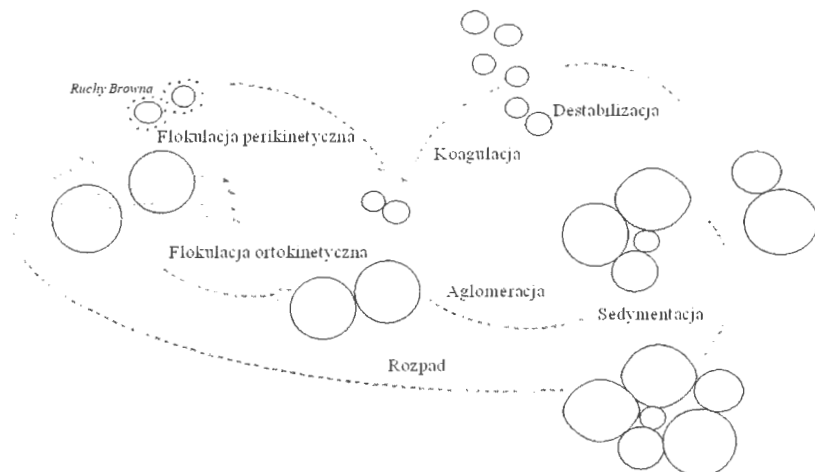
Dyfrakcja laserowa jest nowoczesną, zautomatyzowaną metodą, opartą na właściwościach optycznych substancji rozproszonej i rozpuszczalnika. Podstawowym źródłem informacji, używanym do obliczenia rozmiaru cząsteczki, jest odwzorowanie natężenia rozproszenia światła czerwonego i niebieskiego w stosunku do kąta rozproszenia. Teoria zaproponowana przez niemieckiego fizyka Gustawa Mie, stosowana jest dla wszystkich wielkości cząstek, długości fali i kątów rozpraszania, i w wystarczająco dokładny sposób określa rozproszenie wokół cząstki, a nie tylko rozpraszanie do przodu. Zakres wielkości cząstek mierzonych przez urządzenie mieści się w przedziale od 0,02 do 2000  $\mu\text{m}$ . Szczegółowe informacje o zasadach działania tego urządzenia można znaleźć m. in. w publikacjach McCave'a (1991) oraz Sperazza (2004).

### 3. MECHANIZMY ŁĄCZENIA SIĘ I ROZPADU CZĄSTEK

Substancje w postaci fazy stałej w ściekach mają bardzo różny stopień rozproszenia, a w zależności od rozmiaru cząstek można wyróżnić układy heterogeniczne makro- i mikrodyspersyjne. Zawiesiny mogą być przykładem zarówno makro- i mikrodyspersyjnych układów rozproszonych, gdzie cząstki stałe występują w rozmiarach powyżej 0,1 mm (zob. [11], [3]).

W zależności od dalszego rozdrobnienia składników fazy rozproszonej możemy wyróżnić układy koloidalne, roztwory molekularne, a w przypadku dysocjacji mamy do czynienia

z roztworami jonowymi. Przejście w poszczególne stopnie rozdrobnienia oprócz tego, że wiąże się ze zmianą składu fizykochemicznego, to dodatkowo i termodynamicznego (zob. [16]). Do stabilizacji i destabilizacji układów dochodzi w wyniku oddziaływania poszczególnych cząstek stałych zawieszin. Cząstki fazy stałej ujawniają skłonności zarówno do łączenia, jak i rozpadu. Wśród mechanizmów rozpadu i łączenia wyróżnić można grupy działań mechanicznych, biologicznych elektrycznych, fizycznych i chemicznych. Przykładami procesów łączenia mogą być aglomeracja, flokulacja, koagulacja oraz koalescencja, a rozpadu destabilizacja koloidów, deflokulacja, rozdrabnianie mechaniczne (Rys. 3.1).



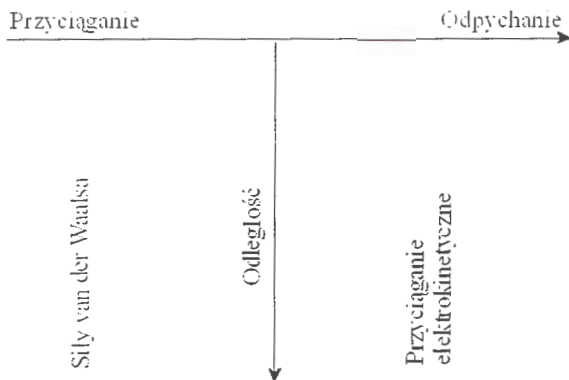
Rys. 3.1. Przykłady mechanizmów łączenia i rozpadu cząstek

### 3.1. Koloidy i mikrozwiesiny.

Na powierzchni cząstki koloidalnej z roztworu elektrolitu odkłada się powierzchnia o danym ładunku elektrostatycznym. Tworzą się podwójne powłoki: wewnętrzna Helmholtza-Sterna (adsorpcyjna) i zewnętrzna Gouya-Chapmana dyfuzyjna, z warstwami jonów przeciwnego znaku rozłożonymi wg rozkładu Boltzmanna. Potencjał na powierzchni cząstki  $\psi_0$  zależny jest od gęstości ładunku cząstki, składu jonowego rozpuszczalnika i zmniejsza się wraz z odległością od powierzchni. Ocena siły Van der Waalsa i potencjału elektrokinetycznego w różnych odległościach od powierzchni cząstki można przedstawić za pomocą zależności energii (rysunek 4). Aby mogło dojść do połączenia cząsteczek koloidów siły odpychania muszą być mniejsze niż przyciągania – pokonanie bariery energetycznej.

Sztucznie wywołany proces koagulacji zachodzi w dwóch fazach bezpośrednio po dodaniu koagulantów do ścieków. W pierwszej fazie koagulacji mamy do czynienia ze destabilizacją układów, między innymi na skutek zmiany potencjału elektrokinetycznego  $\zeta$  do wartości z przedziału  $-30$  do  $+30$  mV. Druga faza koagulacji to flokulacja czyli proces łączenia się cząstek koloidalnych, który w zależności od przebiegu może mieć charakter perikinetyczny lub ortokinetyczny (zob. [12], [4] oraz [20]). Ze względu na skomplikowany

mechanizm flokulacji, na który wpływa wiele czynników, ciężko jest opisać szczegółowy charakter tego procesu.



Rys. 3.2. Energia pomiędzy dwoma powierzchniami wg Gibbsa jako funkcja odległości

Wprowadzone wraz ze ściekami zanieczyszczenia organiczne mogą ulegać zjawisku adsorpcji na cząsteczkach osiadłych i zawieszonych, pływających bądź włączonych w toni. Bakterie wydzielające pokarmowo śluz, występujący w postaci otoczki śluzowej, są zdolne do adsorpcji na powierzchni komórki wielocząsteczkowych zanieczyszczeń koloidalnych bądź też zanieczyszczeń rozpuszczonych. Zjawisko to można nazwać również biokoagulacją (zob. [18]). Zanieczyszczenia, zatrzymane w wyniku przemian zachodzących na powierzchni i we wnętrzu komórki bakteryjnej, zostają włączone w jej cykl metaboliczny i dzięki temu są usuwane ze środowiska. Zaadsorbowane związki są najczęściej luźno związane z sorbentem ze względu na ładunek powierzchniowy cząstki do momentu utworzenia stanu równowagi. W ściekach może również dochodzić do zjawiska desorpcji wcześniej zatrzymanych na powierzchni sorbenta zanieczyszczeń, co powoduje oddanie zanieczyszczeń.

### 3.2. Makrozawiesiny.

Mechanizmy przekształcania koloidów i mikrozwiesin w wyniku aglomeracji, flokulacji, i mechanicznego mieszanania, w przypadku tworzenia makrozawiesin są również prawidłowe. Na przebiegu wymienionych procesów aglomeracji, flokulacji wpływają czynniki zarówno hydrodynamiczne, jak i fizykochemiczne. Do hydrodynamicznych możemy zaliczyć: porowatość, rozmiar cząstek i powierzchnię właściwą, a do fizykochemicznych: stopień koagulacji cząstek zawiesiny, zawartość koloidalnych zanieczyszczeń oraz wpływ podwójnej warstwy elektrycznej. Wpływ tych pierwszych czynników jest widoczny w miarę zwiększania się rozmiarów cząstek stałych, a wpływ tych drugich – w sytuacji ich zmniejszania (zob. [21]). Dodatkowo, w sytuacji stosowania chemicznych reagentów, o przebiegu tych procesów decydują stosowane dawki, mające wpływ na uzyskiwany odczyn, rodzaj reagentów oraz dostarczana energia mieszania. W wyniku mieszania mechanicznego, można doprowadzić zarówno do zwiększenia, jak i zmniejszenia stanu rozdrobnienia materii, a ilość energii rozproszonej w cieczy można określić, obliczając moc użytecznego mieszania w objętości cieczy czyli tzw. dysypację energii (zob. [12]).

#### 4. DWUKROKOWA METODA ESTYMACJI GĘSTOŚCI

W rozdziale tym zaprezentujemy ideę dwukrokowej metody estymacji z parametrycznym wstępem (zob. [7], [6] oraz [8]). Metoda ta jest modyfikacją znanych metod estymacji gęstości, m. in. metody z parametrycznym startem, przedstawionej w [5], będącej punktem wyjścia do powstania metody dwukrokowej. Idea polega na zastosowaniu, na pewnym etapie, estymacji parametrycznej, co umożliwi lepsze dopasowanie estymatora podczas właściwej estymacji — jądrowej.

Metoda dwukrokowa została wprowadzona w przypadku  $d$ -wymiarowych wektorów losowych,  $d \geq 1$ , (niezależnych, jak i parami nieskorelowanych, czy słabo zależnych (zob. [7]), poniżej przedstawiony został natomiast, wykorzystany do przeprowadzonej analizy, przypadek jednowymiarowy.

Niech  $(\Omega, \mathfrak{F}, P)$  będzie przestrzenią probabilistyczną,  $X_i : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  dla  $i = 1, 2, \dots, n$ , — ciągiem niezależnych zmiennych losowych, o tym samym rozkładzie, o nieznannej gęstości  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  i niech

$$(4.1) \quad x_1, x_2, \dots, x_n,$$

będzie ciągiem odpowiadających im obserwacji, czyli próbką prostą.

Rozważmy losowy podział próbki, na dwie części o licznosciach  $n_1$  i  $n_2$  (losowanie bez zwracania),

$$(4.2) \quad x_{1,1}, x_{1,2}, \dots, x_{1,n_1},$$

$$(4.3) \quad x_{2,1}, x_{2,2}, \dots, x_{2,n_2},$$

gdzie  $n_1 + n_2 = n$ .<sup>1</sup>

Rozważmy ponadto rodzinę funkcji  $\{\phi_j(x)\}_{j=1}^m$  mierzalnych i spełniających warunki

$$0 \leq \phi_j(x) \leq 1, \quad \sum_{j=1}^m \phi_j(x) = 1, \quad x \in \mathbb{R},$$

oraz ciąg odpowiadających im szerokości pasm  $\{h_j(n_2)\}_{j=1}^m$ , parami różnych i takich, że

$$(4.4) \quad h_j(n_2) > 0, \quad h_j(n_2) \rightarrow 0, \quad nh_j(n) \rightarrow \infty, \quad \text{gdy } n_2 \rightarrow \infty, \quad j = 1, \dots, m.$$

Załóżmy, że *jądrowo*  $K : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  jest funkcją mierzalną i nieujemną. Dla danych (4.3), definiujemy estymator gęstości  $f$ .

**Definicja 4.1.** Funkcję postaci

$$(4.5) \quad \widehat{f}_\phi(x) = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} \sum_{j=1}^m \frac{\phi_j(x_{2,i})}{h_j(n_2)} K\left(\frac{x - x_{2,i}}{h_j(n_2)}\right),$$

gdzie  $x \in \mathbb{R}$ , nazywamy *uogólnionym estymatorem jądrowym* gęstości  $f$ .

Estymator ten jest więc kombinacją wypukłą  $m$  tradycyjnych estymatorów jądrowych, wprowadzonych w [17]), jako

$$(4.6) \quad \widehat{f}_h(x) = \frac{1}{nh(n)} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h(n)}\right),$$

<sup>1</sup>W praktyce będziemy rozważać  $n_1 = \frac{n}{2}$  i  $n_2 = \frac{n}{2}$ , dla  $n$  parzystego, natomiast  $n_1 = \frac{n-1}{2}$  i  $n_2 = \frac{n+1}{2}$ , dla  $n$  nieparzystego. Operacja ta nie zmniejsza efektywności metody, pozwala natomiast na traktowanie składników estymatora (4.5), jak niezależne zmienne losowe (zob.[7]).

dla  $x \in \mathbb{R}$ , z jądrem  $K$  oraz pojedynczą szerokością pasma  $h(n)$ . Estymator (4.5) posiada więc te same własności statystyczne – jest asymptotycznie nieobciążony, asymptotycznie efektywny, zgodny i asymptotycznie normalny (zob. [6] oraz [7]).

Metoda składa się z dwóch kroków:

(1) Zaczynamy od przybliżenia gęstości  $f$  drogą **estymacji parametrycznej**. Wybieramy w tym celu funkcję-pilota  $f_0$ , w postaci mieszanki gęstości rozkładów normalnych

$$(4.7) \quad f_0(x) = \sum_j \alpha_j f_j(x|\mu_j, \sigma_j).$$

gdzie

$$f_j(x|\mu_j, \sigma_j) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)\sigma_j}} e^{-\frac{(x-\mu_j)^2}{2\sigma_j^2}}, \quad j = 1, \dots, m,$$

a następnie, na podstawie danych (4.2), estymujemy parametry

$$(4.8) \quad \mu_j \in \mathbb{R}, \quad \sigma_j > 0, \quad \text{oraz} \quad \alpha_j \in (0, 1), \quad j = 1, \dots, m, \quad \text{gdzie} \quad \sum_{j=1}^m \alpha_j = 1,$$

przy użyciu algorytmu adaptacyjnego wykorzystującego iteracyjny algorytm EM (oparty na metodzie największej wiarygodności).

**Algorytm EM:**

**Start:** Zadajemy  $\hat{\alpha}_j^0, \hat{\mu}_j^0$  i  $(\hat{\sigma}_j^0)^2$ .

Dla  $j = 1, 2, \dots, m$ , wykonujemy iteracje ( $t=1, 2, \dots$ ):

**Krok E:** obliczamy  $q_{ij}^t, i = 1, \dots, n_1$

$$q_{ij}^t = \frac{\hat{\alpha}_j^{t-1} f_j(x_{1,i}|\mu_j^{t-1}, (\sigma_j^{t-1})^2)}{\sum_{j=1}^m \hat{\alpha}_j^{t-1} f_j(x_{1,i}|\mu_j^{t-1}, (\sigma_j^{t-1})^2)},$$

gdzie  $\theta_j^{t-1} = \{\hat{\mu}_j^{t-1}, (\hat{\sigma}_j^{t-1})^2\}$ .

**Krok M:** obliczamy

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_j^t &= \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} q_{ij}^t, \\ \hat{\mu}_j^t &= \frac{\sum_{i=1}^{n_1} q_{ij}^t x_{1,i}}{\sum_{i=1}^{n_1} q_{ij}^t}, \\ (\hat{\sigma}_j^t)^2 &= \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1,i} - \hat{\mu}_j^t)^2 q_{ij}^t}{\sum_{i=1}^{n_1} q_{ij}^t}. \end{aligned}$$

**Algorytm adaptacyjny.**

Algorytm ma następującą postać:

**Krok 1:** Wybieramy odpowiednio duże  $m$  (liczba składników w mieszankie).

**Krok 2:** Dla  $m$ , wybranego w kroku 1, stosujemy algorytm EM, wyznaczając estymatory parametrów  $\mu_j, \sigma_j$  i  $\alpha_j, j = 1, \dots, m$ , oraz obliczamy prawdopodobieństwa a priori każdego składnika

$$p_1 := \alpha_1, \quad p_2 := \alpha_2, \quad \dots, \quad p_m := \alpha_m,$$

oraz

$$p_{ij} := f_j(\mu_i|\mu_j, \sigma_j), \quad i, j = 1, \dots, m.$$

**Krok 3:** Obliczamy wzajemną informację systemu

$$I(\Theta) = \sum_{i=1}^m p_i I(i, \Theta^{-i}),$$

kłóra wykrywa czy  $m$  jest optymalną liczbą składników, gdzie

$$I(i, \Theta^{-i}) = \sum_{j \neq i} p_{ij} \log \frac{p_{ij}}{p_i p_j},$$

oznacza wzajemną informację  $i$ -tego składnika, względem pozostałych.

**Krok 4:** Jeżeli  $I(\Theta) \leq 0$  i  $I(i, \Theta^{-i}) \leq 0$ , dla wszystkich  $i = 1, \dots, m$ , to  $m$  jest optymalną liczbą składników.

Jeżeli  $I(\Theta) > 0$ , to istnieje takie  $i$ , że  $I(i, \Theta^{-i}) > 0$ . Bierzemy zatem  $\beta$ , takie, że

$$I(\beta, \Theta^{-\beta}) = \max_i \{I(i, \Theta^{-i}) > 0\}.$$

Ponieważ  $I(\beta, \Theta^{-\beta}) > 0$ , to istnieje takie  $j$  ( $j \neq \beta$ ), że  $p_{\beta j} \log \frac{p_{\beta j}}{p_\beta p_j} > 0$ . Bierzemy  $\gamma$ , takie, że

$$p_{\beta \gamma} \log \frac{p_{\beta \gamma}}{p_\beta p_\gamma} = \max_j \{p_{\beta j} \log \frac{p_{\beta j}}{p_\beta p_j} > 0\}.$$

Usuujemy składnik o indeksie  $\gamma$ , albo  $\beta$  i wracamy do kroku 2 (dla  $m-1$  składników). Algorytm ten umożliwia dobór liczby składników w mieszaninie (4.7).

Następnie przechodzimy do kroku drugiego:

- (2) W tym kroku rozważamy uogólniony estymator jądrowy (4.5), mamy więc do czynienia z **estymacją nieparametryczną**, w oparciu o część próbki (4.3), o liczności  $n_2$ . Bierzemy

$$\phi_j(x) = \frac{\hat{\alpha}_j f_j(x | \hat{\mu}_j, \hat{\sigma}_j)}{f_0(x)} = \frac{\hat{\alpha}_j f_j(x | \hat{\mu}_j, \hat{\sigma}_j)}{\sum_{k=1}^m \hat{\alpha}_k f_k(x | \hat{\mu}_j, \hat{\sigma}_j)}, \quad j = 1, \dots, m,$$

gdzie  $f_0$  oznacza pilota wyznaczonego w kroku (1), a  $\hat{\alpha}_j$ ,  $\hat{\mu}_j$  i  $\hat{\sigma}_j$ , dla  $j = 1, \dots, m$ , są estymatorami parametrów (4.8), wyznaczonymi w kroku (1).

Następnie wybieramy ciąg  $m$  szerokości pasm  $\{h_j(n_2)\}$   $j = 1, \dots, m$ , spełniających warunki (4.4), minimalizując numerycznie asymptotyczny scałkowany błąd średniokwadratowy (*asymptotic mean integrated squared error*)<sup>2</sup> (4.10), przyjęty jako kryterium, i stosujemy uogólniony estymator jądrowy (4.5) z jądrem gaussowskim, czyli gęstością standardowego rozkładu normalnego:

$$(4.9) \quad K_g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2}, \quad x \in \mathbb{R}.$$

<sup>2</sup>Jest to asymptotyczna wersja scałkowanego błędu średniokwadratowego (*mean integrated squared error*):

$$\text{MISE}(\hat{f}_h) = E \int_{\mathbb{R}} (\hat{f}_h(x) - f(x))^2 dx = \int_{\mathbb{R}} (E(\hat{f}_h(x)) - f(x))^2 dx + \int_{\mathbb{R}} V(\hat{f}_h(x)) dx.$$

Asymptotyczny skalkowany błąd średniokwadratowy  $\text{AMISE}(\widehat{f}_\phi)$  ma (przy odpowiednich założeniach dotyczących iloczynu  $f\phi_j$ ,  $j = 1, \dots, m$ ), następującą postać:

(4.10)

$$\begin{aligned} \text{AMISE}(\widehat{f}_\phi) &= \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{1}{4} h_j^2(n_2) h_k^2(n_2) \mu_2^2 \int_{\mathbb{R}} (\phi_j f)''(x) (\phi_k f)''(x) dx \\ &\quad + \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{1}{h_j(n_2) h_k(n_2)} \left( \int_{\mathbb{R}} K\left(\frac{t}{h_j(n_2)}\right) K\left(\frac{t}{h_k(n_2)}\right) dt \right) \int_{\mathbb{R}} \phi_j(y) \phi_k(y) f(y) dy, \end{aligned}$$

co w przypadku jądra gaussowskiego (4.9) daje się uprościć do wzoru:

$$(4.11) \quad \begin{aligned} \text{AMISE}(\widehat{f}_\phi) &= \sum_{j,k=1}^m \left( \frac{1}{4} h_j^2(n_2) h_k^2(n_2) \int_{\mathbb{R}} f''(\phi_j f)(x) f''(\phi_k f)(x) dx \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sqrt{2\pi n_2} (\sqrt{h_j^2(n_2) + h_k^2(n_2)})} \int_{\mathbb{R}} \phi_j(x) \phi_k(x) f(x) dx \right), \end{aligned}$$

*Uwaga 4.2.* Podstawową modyfikacją (4.5) w stosunku do estymatora (4.6) jest fakt, że wyznaczany ciąg szerokości pasm  $\{h_j(n_2)\}_{j=1}^m$ , zamiast pojedynczej wartości  $h(n)$ , co powoduje pewną komplikację obliczeń, ale i zapewnia lepsze dopasowanie estymatora do estymowanej gęstości  $f$ .

*Uwaga 4.3.* Dla  $m = 1$ , biorąc  $\phi_1(x) \equiv 1$ , otrzymujemy estymator jądrowy, dany wzorem (4.6), o pojedynczej szerokości pasma  $h_1(n_2)$ , dla  $n_2 = n$ .

*Uwaga 4.4.* Podobnie jak w przypadku estymatora (4.6), o własnościach uogólnionego estymatora jądrowego  $\widehat{f}_\phi$  decyduje wybór jądra  $K$ . W szczególności, jeżeli jądro  $K$  jest gęstością, a więc spełnia  $K(x) \geq 0$ ,  $x \in \mathbb{R}$  i  $\int_{\mathbb{R}} K(x) dx = 1$ , to również  $\widehat{f}_\phi(x) \geq 0$  oraz

$$\int_{\mathbb{R}} \widehat{f}_\phi(x) dx = 1$$

*Uwaga 4.5.* Podział próbki na 2 części, pozwala traktować składniki estymatora  $\widehat{f}_\phi$

$$\xi_i = \sum_{j=1}^m \frac{\phi_j(x_{2,i})}{n_2 h_j(n_2)} K\left(\frac{x - x_{2,i}}{h_j(n_2)}\right), \quad i = 1, \dots, n_2,$$

jak niezależne zmienne losowe, podobnie, jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnego estymatora jądrowego (4.6).

Podział ten, z praktycznego punktu widzenia, nie jest konieczny do dobrego działania metody, a jego pominięcie w niektórych przypadkach pozwala na uzyskanie nieco lepszych efektów, co jest związane, z większą liczbą elementów, użytych do estymacji w obu krokach. Pominięcie podziału próbki wymaga jednakże niewielkiej zmiany postaci kryterium (zob. [7]).

Poniżej zamieszczamy krótki przykład działania metody, na przykładzie próbki prostej, wylosowanej z mieszaniny rozkładów Weibulla.

**Przykład.** Załóżmy, że dysponujemy 200-elementową próbką prostą. (Rozważamy, na potrzeby przykładu, próbkę wylosowaną z rozkładu  $\frac{1}{4}$  weib(2.9, 3.5) +  $\frac{3}{4}$  weib(1.6, 0.6).)

Zaczynamy od podziału próbki losowo na 2 części o licznosciach  $n_1$  i  $n_2$ , gdzie  $n_1 = n_2 = \frac{n}{2} = 100$ .

(1) Konstruujemy pilota  $f_0$ , w postaci mieszaniny (4.7). Do części próbki o licznosci  $n_1$ , stosujemy algorytm adaptacyjny, z użyciem algorytmu EM: ustalamy początkową wartość  $m = 4$ , zadajemy warunki początkowe estymatorów parametrów w przyjętym modelu

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_1^0 &= -0.5, & \hat{\mu}_2^0 &= 0, & \hat{\mu}_3^0 &= 0.5, & \hat{\mu}_4^0 &= 1, \\ (\hat{\sigma}_1^0)^2 &= 0.5, & (\hat{\sigma}_2^0)^2 &= 0.5, & (\hat{\sigma}_3^0)^2 &= 0.5, & (\hat{\sigma}_4^0)^2 &= 0.5, \end{aligned}$$

oraz

$$\hat{\alpha}_1^0 = \hat{\alpha}_2^0 = \hat{\alpha}_3^0 = \hat{\alpha}_4^0 = 0.5,$$

a następnie wykonujemy 35 iteracji algorytmu EM,<sup>3</sup>. Otrzymujemy pilota, dla  $m = 2$ , postaci

$$f_0(x) = \frac{0.692}{\sqrt{2\pi}0.089} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-0.5)^2}{0.089^2}} + \frac{0.308}{\sqrt{2\pi}1.721} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-2.768)^2}{1.721^2}}.$$

(2) Do pozostałej części próbki, o licznosci  $n_2 = 100$ , stosujemy uogólniony estymator jądrowy

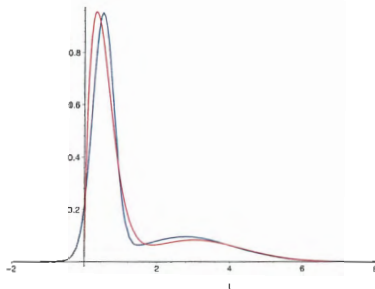
$$\hat{f}_\phi(x) = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{100} \left( \frac{\phi_1(x_{2,i})}{h_1} K\left(\frac{x-x_{2,i}}{h_1}\right) + \frac{\phi_2(x_{2,i})}{h_2} K\left(\frac{x-x_{2,i}}{h_2}\right) \right),$$

z jądrem gaussowskim (4.9), gdzie

$$\phi_1(x) = \frac{0.692}{\sqrt{2\pi}0.089} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-0.5)^2}{0.089^2}}, \quad \phi_2(x) = \frac{0.308}{\sqrt{2\pi}1.721} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-2.768)^2}{1.721^2}}.$$

Minimalizując numerycznie AMISE( $\hat{f}_\phi$ ), dane wzorem (4.11) dla  $m = 2$ , mamy  $h_1 = 0.084$  i  $h_2 = 0.318$ .

Efekt estymacji widoczny jest na przedstawionym niżej rysunku (Rys. 4.1), gdzie kolorem czerwonym zaznaczona została estymowana gęstość, a niebieskim – estymator  $\hat{f}_\phi$ .



**Rys. 4.1** Estymacja gęstości rozkładu  $\frac{1}{4}$  weib(2.9, 3.5) +  $\frac{3}{4}$  weib(1.6, 0.6) metodą dwukrokową ( $h_1 = 0.084$  i  $h_2 = 0.318$ ),  $n_2 = 100$ .

<sup>3</sup>Liczba iteracji została ustalona eksperymentalnie, za pomocą przeprowadzonych symulacji komputerowych. Do analizy przeprowadzonej w rozdziale 6, została ona zwiększona do 100



## 5. LOKALIZACJA STANOWISK BADAWCZYCH I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Analizy składu granulometrycznego ścieków, z pominięciem badań fizykochemicznych, prowadzono dla trzech dolnośląskich oczyszczalni ścieków: Kąty Wrocławskie, Kobierzyce i Sobótka.

Oczyszczalnie, ze względu na regulacje prawne, zobowiązane są do kontroli takich wskaźników zanieczyszczeń, jak BZT<sub>5</sub>, ChZT oraz zawiesiny ogólnej, nie są jednak zobligowane do kontroli redukcji związków azotu i fosforu. Tabela 3, poniżej przedstawia indywidualne rozwiązania technologiczne, jakie zostały zastosowane dla poszczególnych oczyszczalni. Oczyszczalnie wykazują podobieństwo pod względem wieku eksploatacji, jednak ze względu na jej jakość różnią się aktualnym stanem technicznym i osiągnięciami w usuwaniu wymaganych zanieczyszczeń.

Badaniom poddane zostały próbki ścieków surowych i oczyszczonych. Probki pobierano do pojemników z tworzywa sztucznego o pojemności 1 dm<sup>3</sup> w charakterystycznych miejscach oczyszczalni: na dopływie ścieków do oczyszczalni (za kratami) oraz na odpływie z osadnika wtórne. Materiał zbierany był każdorazowo dla wszystkich oczyszczalni w godzinach od 8.00 do 14.00 i analizowany w okresie jednego dnia po pobraniu.

Analizy składu granulometrycznego wykonywano na granulometrie laserowym Mastersizer 2000. Podstawowym wymogiem dla uzyskania odpowiedniej jakości danych pomiarowych jest czystość układu, stabilność tła oraz właściwe przygotowanie badanej próbki poprzez limitowanie ilości badanego materiału. Zbyt wysokie stężenie cząstek zawieszonych przeszkadza urządzeniu w generowaniu poprawnych wartości zaciemnienia strumienia światła, a stosowanie rozcieńczenia, pod warunkiem otrzymania reprezentatywnej próbki, w żaden sposób nie fałszuje wyników.

Ze względu na różne stężenia cząstek stałych w analizowanych próbkach, ścieki surowe prawie zawsze wymagały rozcieńczenia wodą w stosunku 1:1, a przy dużej ilości zawieszin nawet 1:6. W przypadku ścieków oczyszczonych zebrana objętość 600 ml prawie zawsze poddawana była analizie bez konieczności stosowania rozcieńczeń.

Przed wykonaniem pomiaru, oprócz odpowiedniego przygotowania próbek, należało określić właściwości optyczne zawiesiny i dyspergenta. Badania przeprowadzono dla współczynników refrakcji 1,33 dla dyspergenta i 1,514 dla cząstek badanego materiału. Ze względu na charakter badanego materiału zalecane jest wprowadzenie współczynników refrakcji na poziomie 1,63 (zob. [4]). Pomiaru wykonano zostały zgodnie z procedurą zawartą w [14], przy załączonym mieszadle o prędkości 1500 obrotów na minutę, wywołującym rozpraszanie próby w całej objętości wody w zlewce. Badania przeprowadzono dla miesięcy letnich i zimowych w 2005, 2006 i 2007 roku.

Układ technologiczny	Widok oczyszczalni
<p style="text-align: center;"><b>KOBIERZYCE</b></p> <p>zlewnia ścieków dowożonych, kontener CMM: krata łukowa, piaskownik pionowy z pompą piasku, reaktor biologiczny (z osadem czynnym), osadnik wtórny pionowy</p>	
<p style="text-align: center;"><b>KĄTY WROCŁAWSKIE</b></p> <p>komora rozprężna, krata mechaniczna, piaskownik podłużny, pompownia ścieków, reaktor beztlenny, reaktor biologiczny (z osadem czynnym), osadnik wtórny podłużny</p>	
<p style="text-align: center;"><b>SOBÓTKA</b></p> <p>krata mechaniczna, pompownia ścieków, piaskownik, komory osadu czynnego (nitryfikacja), osadniki wtórne, stawy fakultatywne</p>	

Tabela 3. Ogólna charakterystyka oczyszczalni, z których pobierano próby do badań składu granulometrycznego zawiesin w ściekach surowych i oczyszczonych.

## 6. WYNIKI BADAŃ

Poniżej przedstawiamy wyniki przeprowadzonej analizy rozkładu wielkości cząstek w ściekach, na podstawie danych z trzech wspomnianych oczyszczalni ścieków: Kobierzyce, Kąty Wrocławskie oraz Sobótka.

Pierwszym krokiem było przekształcenie danych do postaci (4.1). W tym celu konieczne było przyjęcie liczności próby (rozumianej w sensie (4.1) czyli wartości  $n$ , dostatecznie dużej, aby uzyskać jak najlepsze, najdokładniejsze wyniki, a z drugiej strony, na tyle małej, by bez problemu wykonać wszystkie potrzebne obliczenia.

Przyjęto licznosc próby  $n = 10000$ . Dane w kolumnie 1 tabeli przedstawiają zakresy rozmiarów cząstek  $r_l$ , dla  $l = 1, \dots, 100$ . Dane w pozostałych kolumnach – z miesięcy zimowych i letnich 2005, 2006 i 2007 roku – przedstawiają procentowe rozkłady cząstek o danych rozmiarach, czyli ułamki

$$\frac{d_l}{N}, \quad l = 1, \dots, 100,$$

gdzie

$$\sum_{l=1}^{100} \frac{d_l}{N} = 100.$$

Przyjęto zatem  $N = 100$  i przemnażając dane w kolejnych kolumnach przez  $N$ , przekształcono je do postaci

$$x_1, x_2, \dots, x_{10000}.$$

Następnie, każdą z uzyskanych w ten sposób próbek przekalowano za pomocą transformacji logarytmicznej (obłożenie każdej obserwacji logarytmem przy podstawie naturalnej, powoduje, że uzyskane wyniki dotyczą rozkładów zmiennych losowych  $Y_i = \ln(X_i)$ ,  $i = 1, \dots, n$ ). Pozwoliło to na lepsze uwidocznienie cech estymowanych rozkładów.

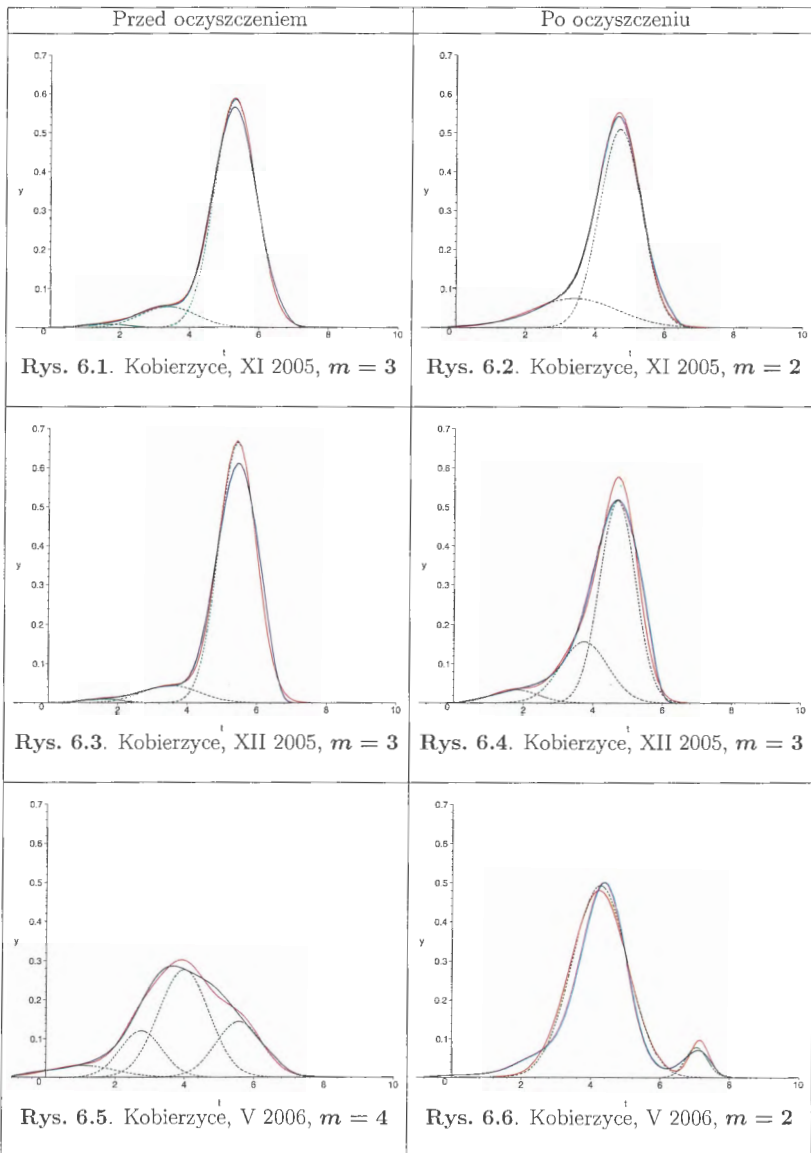
To przekształcenie danych, w przypadku każdej z trzech oczyszczalni, pozwoliło na zastosowanie metody dwukrokowej do estymacji gęstości rozkładów wielkości cząstek, przy założeniu, że uzyskane próbki są realizacjami pewnych niezależnych absolutnie ciągłych zmiennych losowych o nieznanach gęstościach  $f_k$ , dla  $k = 2, \dots, 12$ , gdzie  $f_k$  – oznacza gęstość w przypadku  $k$ -tej próbki.

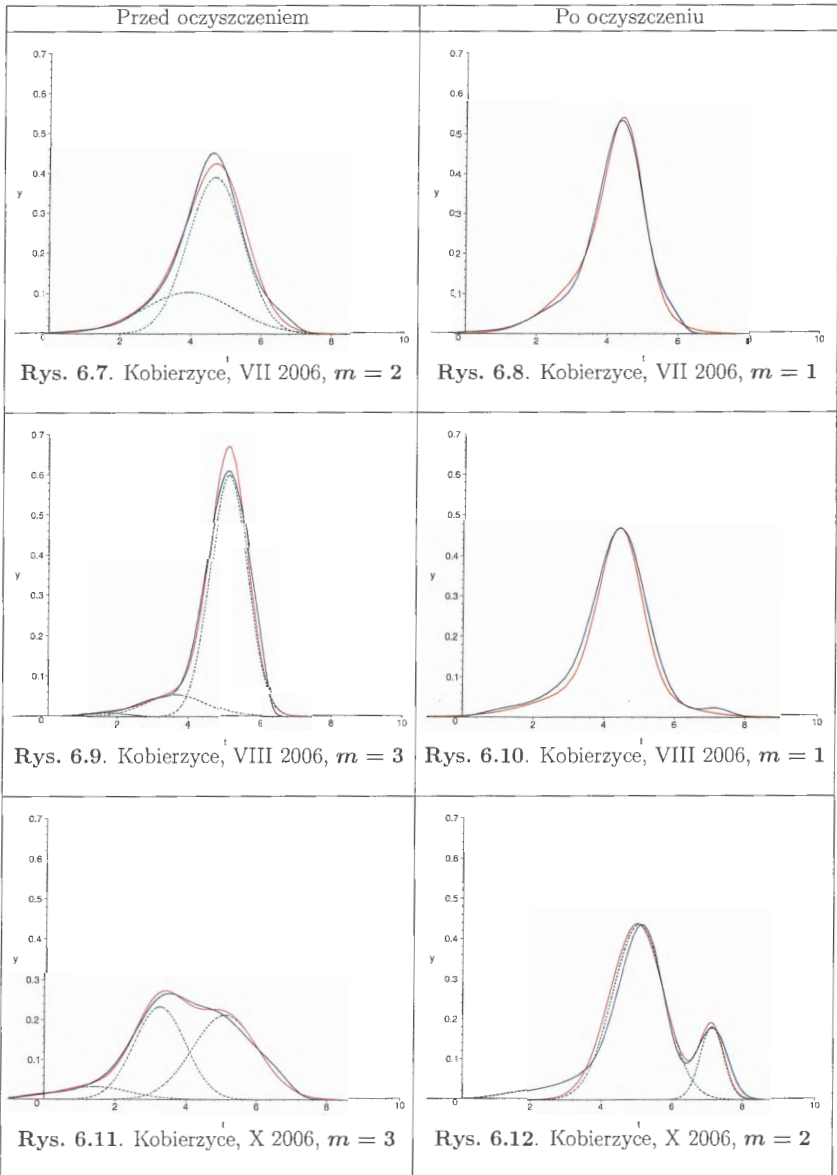
Przyjęte założenie jest pewnym nadużyciem, zwłaszcza w kwestii niezależności, zwłaszcza, że uzyskane wyniki świadczą o występowaniu pewnej zależności. Ze względu na fakt, że metoda dwukrokowa działa również (zob. [7]) w przypadkach słabej zależności zmiennych losowych (począwszy od zmiennych parami nieskorelowanych, aż do przypadku, gdy

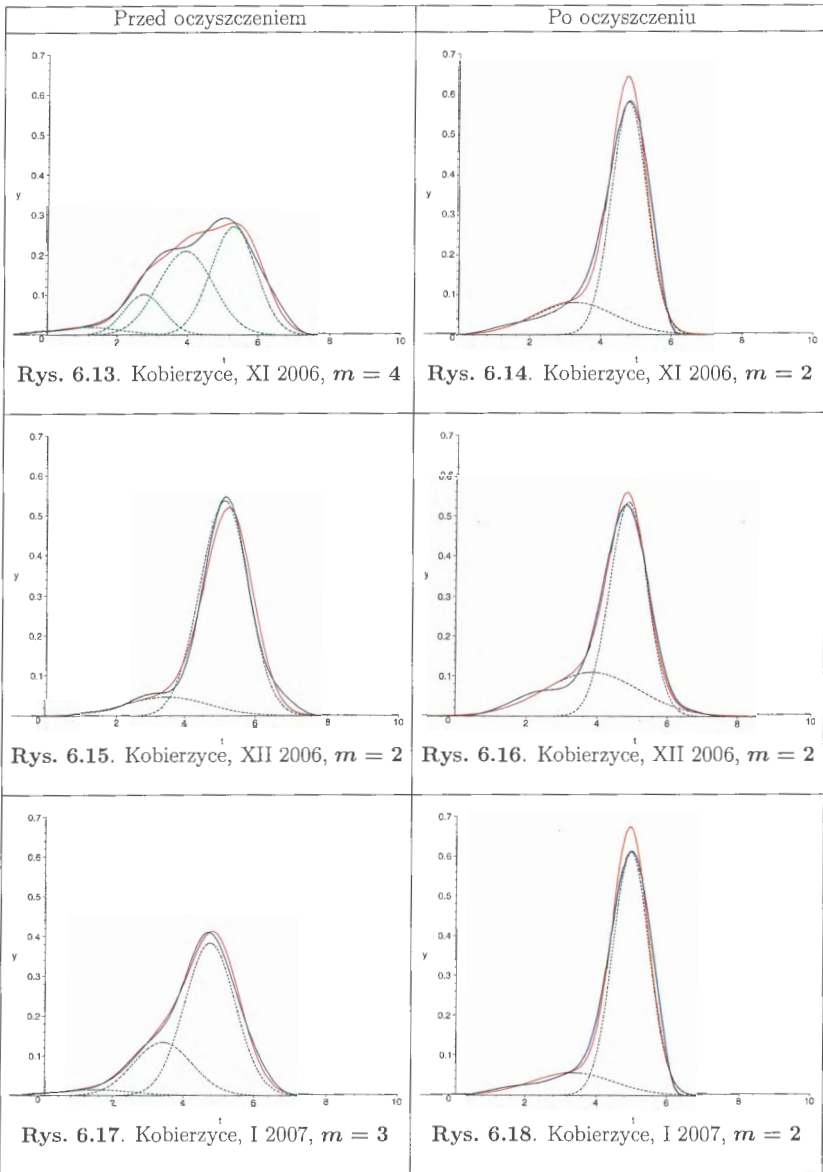
$$\sum_{i=1}^{\infty} |\gamma(i)| < \infty,$$

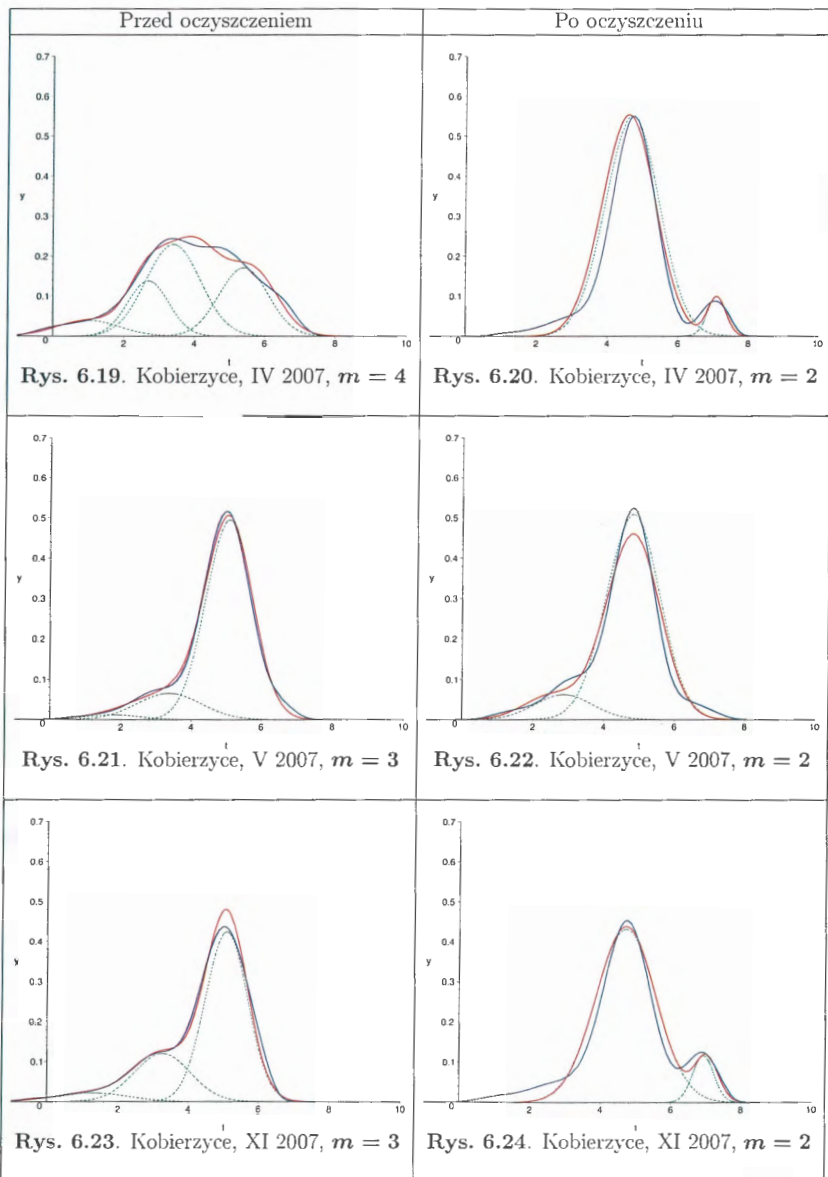
gdzie  $\gamma(i)$  jest funkcją autokowariancji zmiennych losowych  $X_k$  i  $X_{k+i}$ , z pewnego procesu stacjonarnego), występująca między obserwacjami zależność nie powinna mieć wpływu na uzyskane wyniki. Utrudniała jednak przeprowadzenie rachunków, powodując wolną zbieżność algorytmu EM, oraz bardzo silną zależność wyniku od przyjętych wartości początkowych dla parametrów (4.8).

## Oczyszczalnia ścieków Kobierzyce

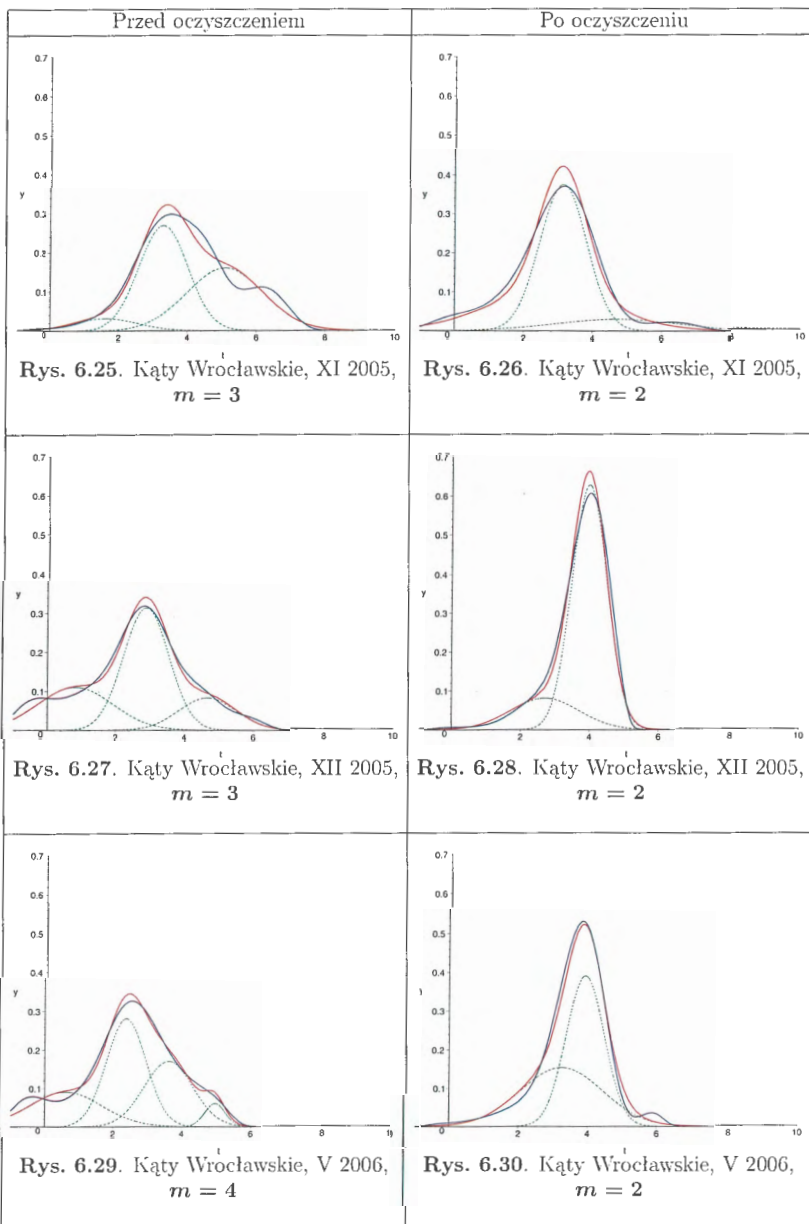




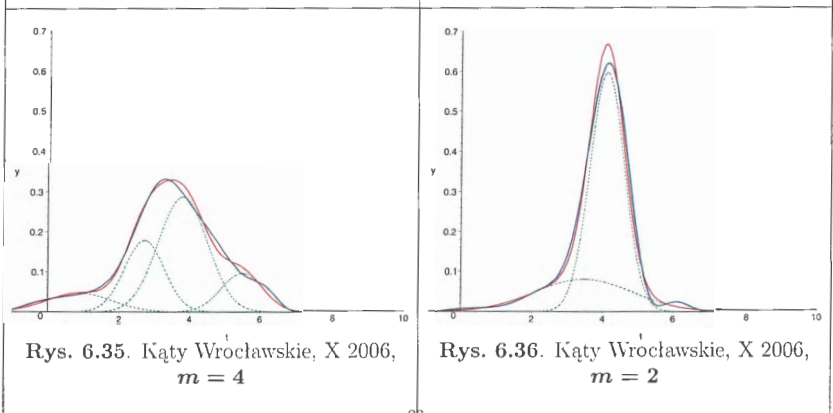
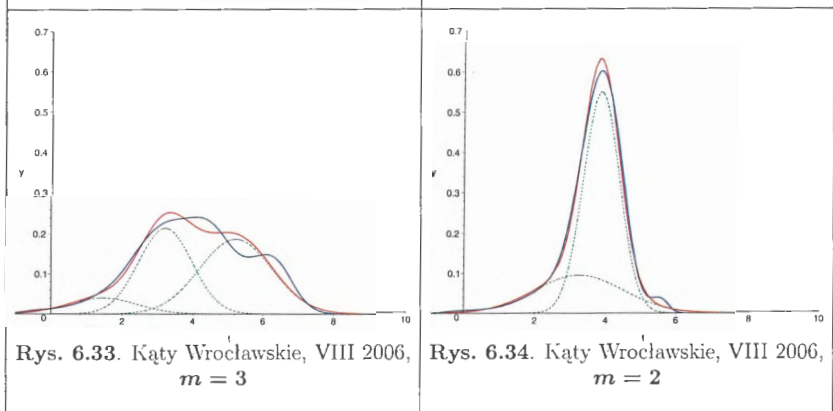
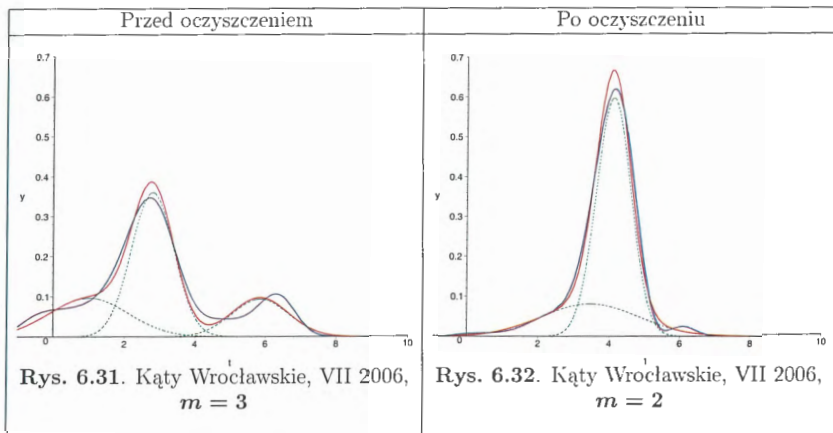




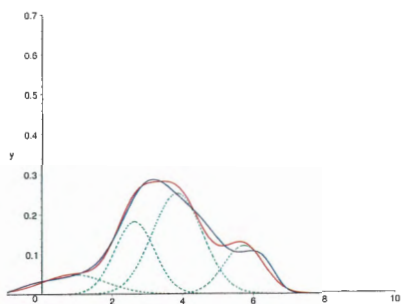
## Oczyszczalnia ścieków Kąty Wrocławskie





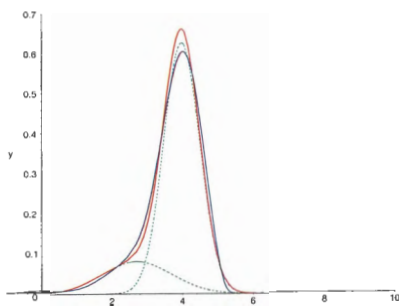


Przed oczyszczeniem

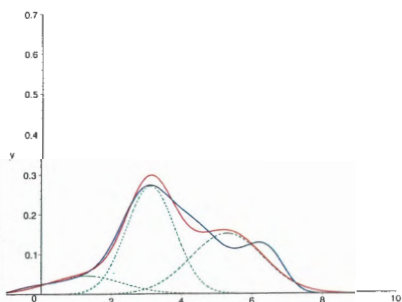


Rys. 6.37. Kąty Wrocławskie, XI 2006,  
 $m = 4$

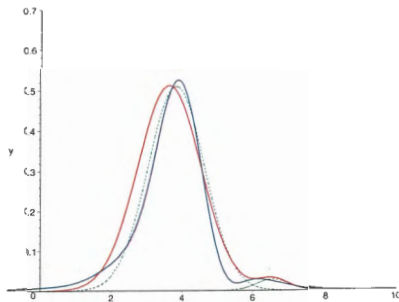
Po oczyszczeniu



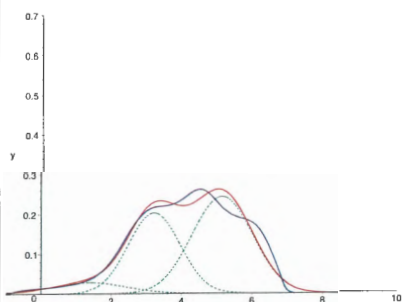
Rys. 6.38. Kąty Wrocławskie, XI 2006,  
 $m = 2$



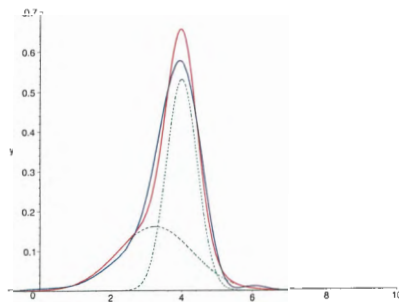
Rys. 6.39. Kąty Wrocławskie, XII 2006,  
 $m = 3$



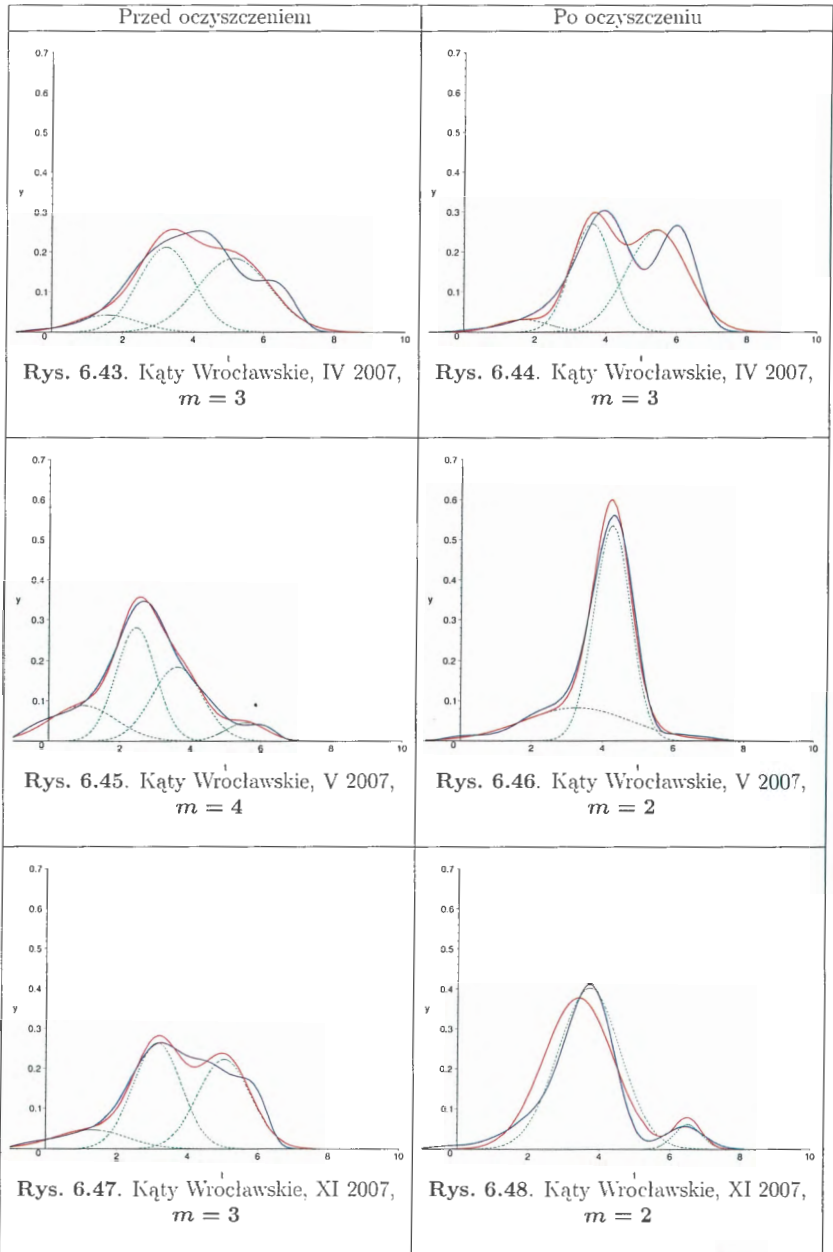
Rys. 6.40. Kąty Wrocławskie, XII 2006,  
 $m = 2$



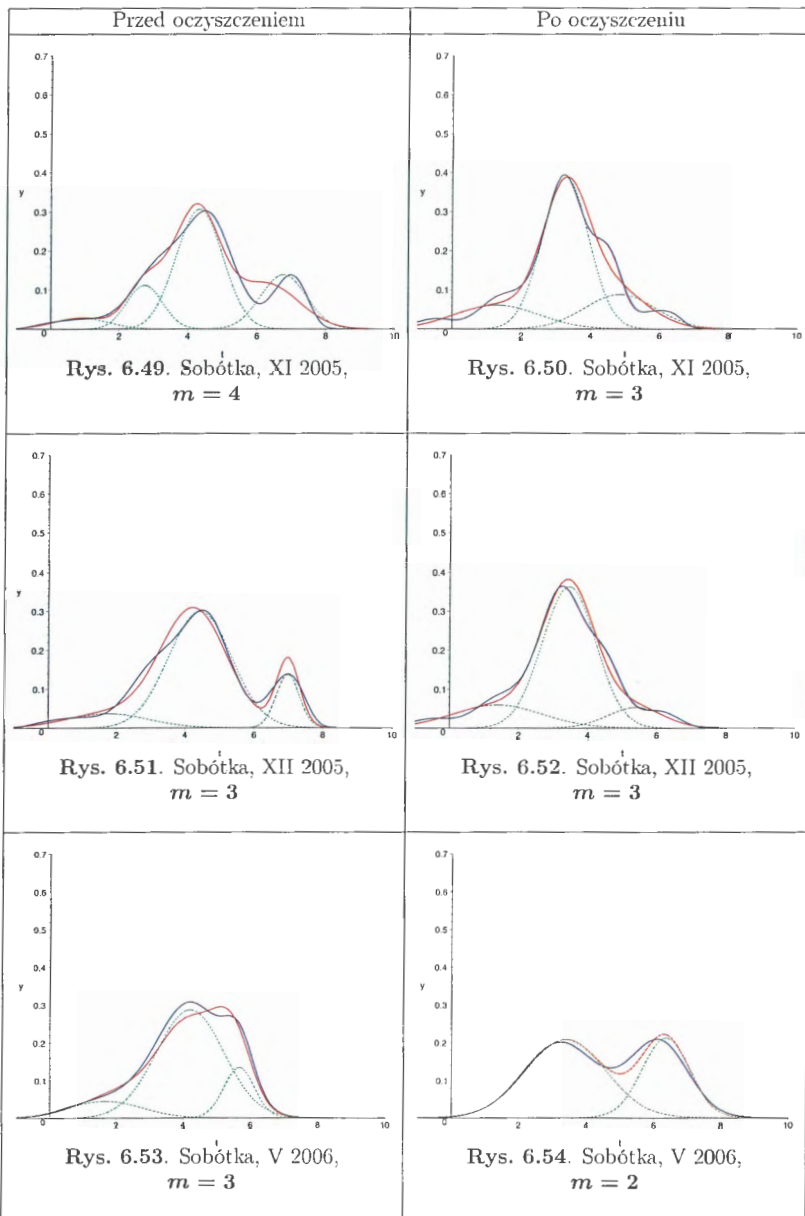
Rys. 6.41. Kąty Wrocławskie, I 2007,  
 $m = 3$

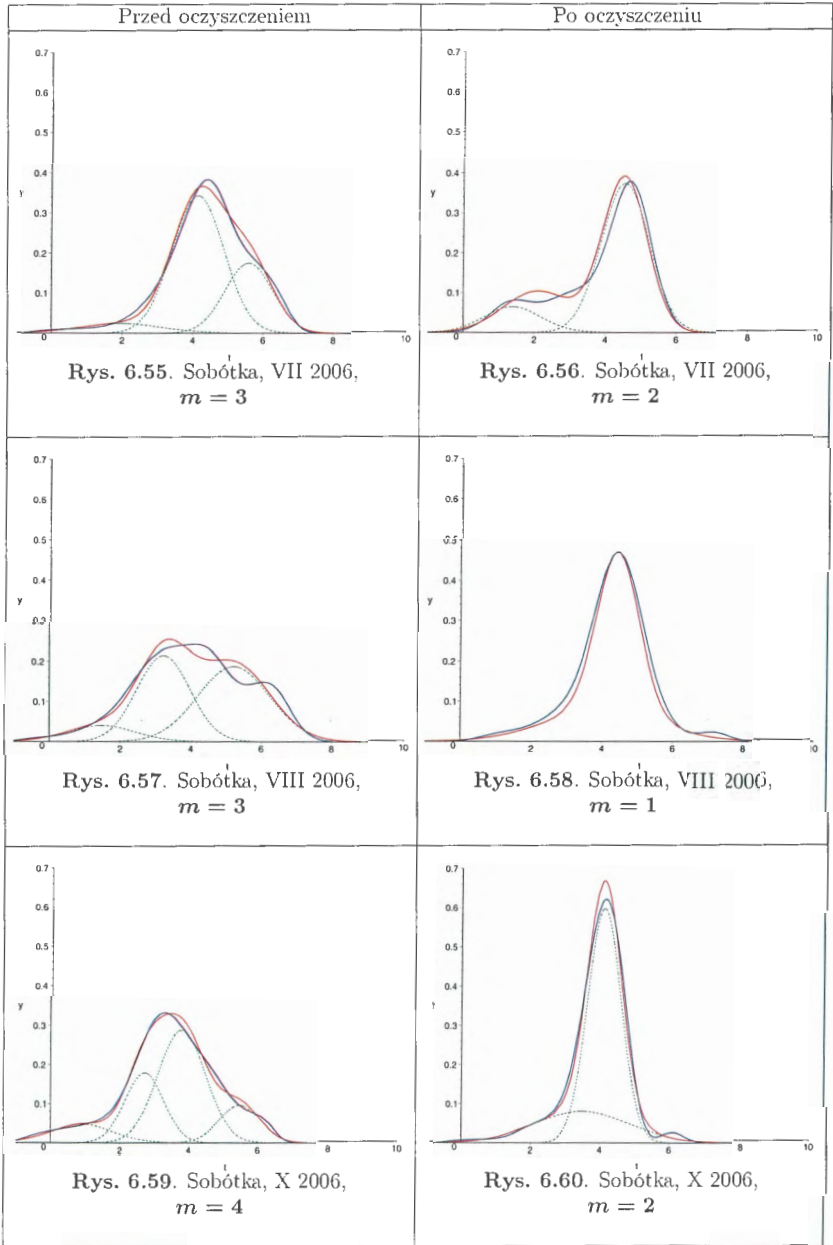


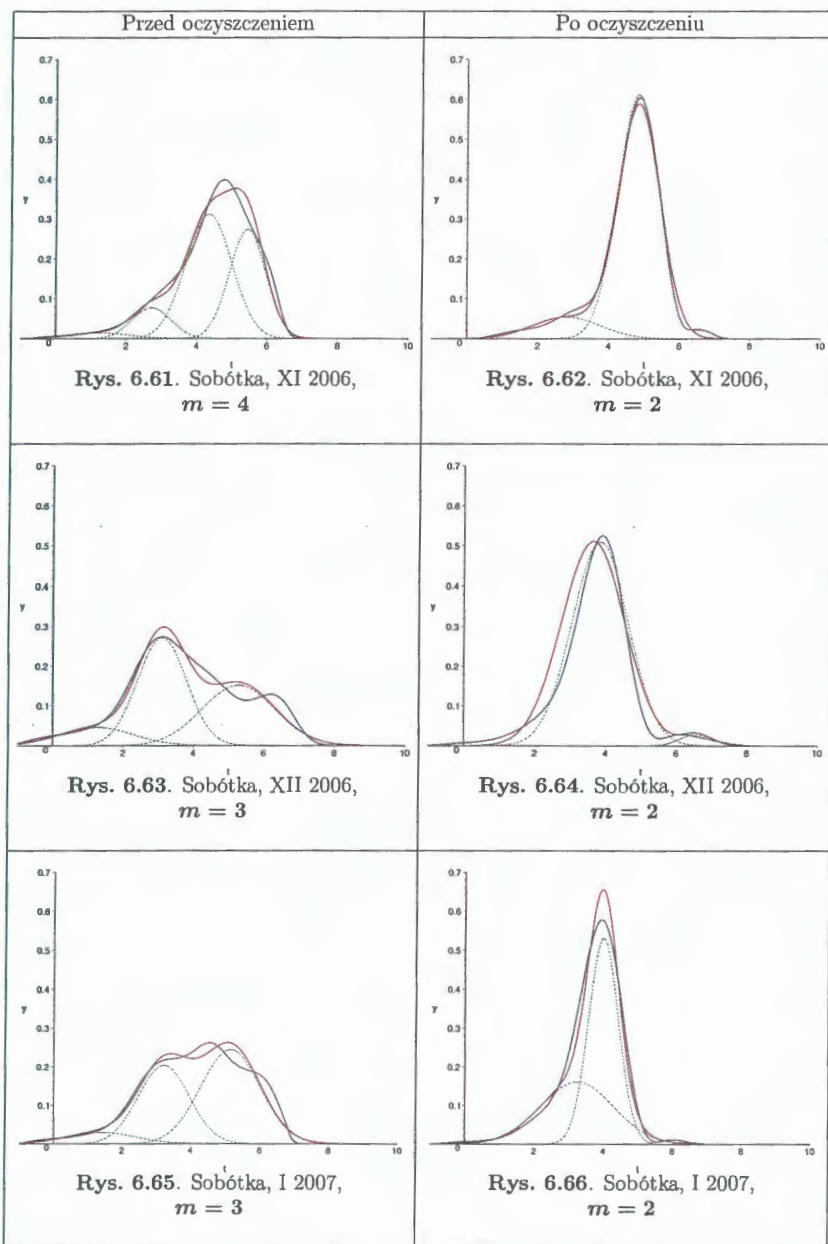
Rys. 6.42. Kąty Wrocławskie, I 2007,  
 $m = 2$

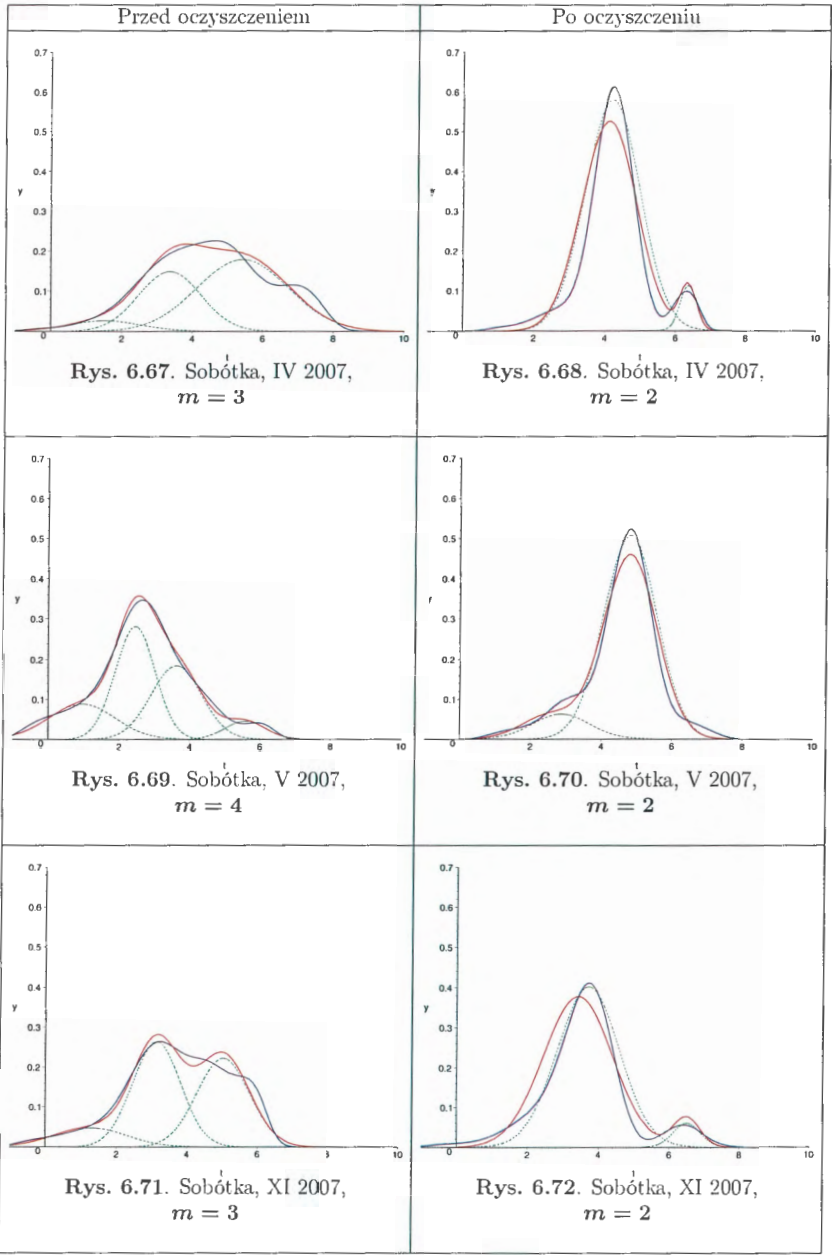


## Oczyszczalnia ścieków Sobótka









Dla każdej grupy danych (a więc dla każdej próbki, uzyskanej poprzez przekształcenie danych, w przypadku każdej z trzech analizowanych oczyszczalni) przeprowadzono analizę w następujący sposób:

1. Dokonano podziału próbki na 2 części o licznosciach  $n_1 = n_2 = 5000$  (podział losowy).
2. Przyjęto  $m = 10$  (liczba składników w mieszaninie (4.7)) i na podstawie części próbki o licznosci  $n_1$ , przeprowadzono estymację parametrów za pomocą algorytmu EM (100 iteracji algorytmu), przy wartościach początkowych:

$$\mu_j^0 = j + 2, \quad (\sigma_j^0)^2 = \frac{1}{2}, \quad \alpha_j^0 = \frac{1}{m}, \quad j = 1, \dots, m,$$

a następnie sprawdzono dopasowanie modelu przy pomocy algorytmu adaptacyjnego. Całą procedurę powtarzano, aż do uzyskania dobrego dopasowania modelu (w większości przypadków otrzymano  $m = 3$ ,  $m = 2$  (często, dla przypadku ścieków oczyszczonych, co wiąże się z samym procesem oczyszczania), bądź  $m = 4$  wraz z odpowiednimi parametrami).

3. Wyniki estymacji kroku parametrycznego, uzyskane na podstawie części próbki o licznosci  $n_1 = 5000$ , przedstawiono na kolorem czerwonym (pilot  $f_0$ ), ostateczny wynik estymacji, a więc uogólniony estymator jądrowy, uzyskany na podstawie części próbki o licznosci  $n_2 = 5000$  – kolorem niebieskim, a liniami przerywanymi w kolorze zielonym – poszczególne składowe uzyskanego w efekcie końcowym estymatora (z uwzględnieniem wag). Do estymacji jądrowej (w kroku (2)) za każdym razem użyte zostało jądro gaussowskie, a minimalizacja  $AMISE(\hat{f}_\phi)$  odbywała się drogą numeryczną, co pozwoliło na uzyskanie  $m$  szerokości pasma  $h_j(n_2)$ .

Dla ułatwienia porównania efektów obu kroków estymacji (co również da wskazówkę co, do struktury badanych cząstek) wykresy estymatorów przedstawiono na wspólnych rysunkach.

Już podczas przeprowadzania analizy, pojawiły się pierwsze informacje, dotyczące struktury badanych cząstek – wolna zbieżność algorytmu EM, oraz nazbyt duża czułość algorytmu adaptacyjnego na przyjęte warunki początkowe, skutkująca nawet zmianą liczby składników w mieszaninie przy najmniejszych modyfikacjach – wskazują na niestabilną strukturę badanych cząstek (struktura ta mogła ulegać przekształceniu podczas samego procesu pobierania danych). Z matematycznego punktu widzenia, oznacza to zależność między obserwacjami z próby (na tyle jednak niedużą, że nie powinna mieć wpływu na uzyskane wyniki). Dla sprawdzenia dopasowania modelu w kroku (1), użyty został również test  $F$ , mający na celu zweryfikowanie rezultatów uzyskanych przy pomocy algorytmu adaptacyjnego.

Porównanie rozkładów wielkości cząstek, dla danych przed oczyszczeniem w przypadku oczyszczalni Sobótka, pokazuje, że na wiosnę i w lecie (V, VII, VIII) w ściekach znajdują się większe cząstki niż w zimie, co może być związane z większym zanieczyszczeniem i zapyleniem środowiska w miesiącach letnich. Z kolei analiza wyników rozkładów po oczyszczeniu, w porównaniu z sytuacją sprzed oczyszczenia, sugeruje, w większości przypadków, rozbicie cząstek na mniejsze, na skutek procesu oczyszczania, co skutkuje także zmniejszeniem liczby mod czyli również składników w mieszaninie (4.7). Można również zaobserwować duże podobieństwo rozkładów wielkości cząstek, w przypadku próbek pobieranych w tym samym miejscu, w krótkich odstępach czasu (np. lipiec–sierpień, czy listopad–grudzień), co z kolei dowodzi wpływu pory roku i związanych z nią czynników na procesy łączenia się oraz rozpadu cząstek, zwłaszcza w ściekach surowych.



Występujące w kilku przypadkach, przesunięcie wykresów do czwartej ćwiartki układu współrzędnych nie jest wynikiem błędu i nie oznacza ujemnych rozmiarów cząstek, ale jest związane z przeprowadzoną wcześniej transformacją logarymiczną.

Uzyskane wyniki, pozwoliły również na porównanie między rozkładami wielkości cząstek dla różnych oczyszczalni (dla próbek pobranych w tym samym czasie), co daje również obraz jakości przeprowadzonego oczyszczania, a więc i skuteczności różnych oczyszczalni.

Metoda dwukrokowa okazała się skutecznym narzędziem do przeprowadzonej analizy, a rozkład na poszczególne składowe otrzymanych estymatorów, stanowi punkt wyjścia do dalszej analizy.

Na koniec, przyjrzyjmy się jeszcze wybranym wynikom badań składu granulometrycznego zawiesin w ściekach surowych i oczyszczonych, pobranych z oczyszczalni w Kątach Wrocławskich. Przedstawiono je w tabelach 4 i 5, poniżej.

Funkcje  $V(d_i)$  zawiesiny, określone zarówno w próbkach ścieków surowych, jak i oczyszczonych, wykazywały różnice pod względem wielkości występujących cząstek oraz ich procentowego udziału w objętości. W ściekach surowych obserwowane są cząstki w większej objętości – w zakresie 1 – 1000  $\mu\text{m}$ , przy czym największą objętość stanowią cząstki z zakresu 10 – 100  $\mu\text{m}$ . W ściekach oczyszczonych natomiast są to zakresy: 10 – 100  $\mu\text{m}$  i 50 – 600  $\mu\text{m}$ . Porównując wartości średnich średnic, można wyciągnąć wniosek na temat zróżnicowania składu granulometrycznego zawiesin w poszczególnych rodzajach ścieków oraz zmienności zawiesin w czasie.

Data poboru próbek	Średnica cząstek ustalona na podstawie $V(d_i)$							
	$D(1,0)$	$D(2,0)$	$D(3,0)$	$D(3,2)$	$D(4,3)$	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
XI 2005	0,68	0,94	1,84	7,05	49,09	3,39	19,70	67,73
XII 2005	0,79	1,12	2,29	9,61	36,11	4,91	28,49	77,25
V 2006	0,97	1,64	3,66	18,18	52,79	11,08	38,99	94,06
VII 2006	1,15	2,06	4,85	26,98	66,64	17,94	53,72	113,02
VIII 2006	1,00	1,81	4,13	21,54	50,42	13,91	41,38	90,61
X 2006	1,15	2,20	5,07	26,82	56,79	17,66	47,89	102,08
XI 2006	0,82	1,35	2,96	14,09	46,53	8,25	30,35	72,33
XII 2006	0,96	1,70	3,88	20,33	70,37	12,05	42,19	97,90
I 2007	1,16	2,13	4,65	22,22	50,62	12,77	42,70	89,72
IV 2007	1,50	2,48	5,73	30,76	180,21	16,36	74,19	490,69
V 2007	0,94	1,49	3,59	20,97	77,17	11,98	59,31	132,61
XI 2007	0,76	1,27	2,92	15,50	88,92	8,54	35,89	114,40

Tabela 4. Zestawienie średnich średnic oraz percentyli ustalonych na podstawie zmian objętości cząstek zawiesiny  $V(d_i)$  w ściekach surowych, dopływających do oczyszczalni w Kątach Wrocławskich.

Data poboru próbek	Średnica cząstek ustalona na podstawie $V(d_i)$							
	$D(1,0)$	$D(2,0)$	$D(3,0)$	$D(3,2)$	$D(4,3)$	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
XI 2005	0,88	1,51	3,48	18,43	136,26	9,42	44,39	421,32
XII 2005	0,48	0,60	1,09	3,61	36,93	1,17	14,18	87,68
V 2006	0,47	0,59	1,08	3,60	25,80	1,25	12,07	68,74
VII 2006	0,53	0,69	1,30	4,59	93,81	1,73	14,55	389,67
VIII 2006	0,75	1,18	2,77	15,43	153,38	7,70	53,32	474,22
X 2006	0,69	0,97	2,10	9,76	69,80	5,47	30,51	176,84
XI 2006	0,69	0,95	2,03	9,20	89,20	4,82	30,76	278,53
XII 2006	0,78	0,98	2,18	10,90	134,50	6,06	35,44	453,27
I 2007	0,86	1,19	2,90	17,06	138,16	9,20	65,26	394,69
IV 2007	0,70	1,39	3,16	16,33	143,15	7,64	51,45	448,86
V 2007	0,70	0,94	1,70	5,60	39,92	2,34	14,27	86,14
XI 2007	0,68	0,98	2,22	11,40	93,10	6,18	39,93	278,20

Tabela 5. Zestawienie średnich średnic oraz percentyli ustalonych na podstawie zmian objętości cząstek zawiesiny  $V(d_i)$  w ściekach oczyszczonych, odpływających z oczyszczalni w Kątach Wrocławskich.

#### LITERATURA

- [1] H. A. M. Ahmed, J. Drzymala, *Two-dimensional fractal linearization of distribution curves*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 39, 129-139, 2005.
- [2] J. Bandrowski, H. Merta, J. Ziolo, *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie.*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2001.
- [3] R. Gawliński, *Procesy oczyszczania cieczy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999.
- [4] R. Govoreanu, *Activated sludge flocculation dynamics: On-line measurement methodology and modeling*, Universiteit Gent Faculteit Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, Gent, 2004, (ISBN 90-5989-031-0).
- [5] N. L. Hjort, I. K. Glad, *Nonparametric density estimation with a parametric start*, Ann. Statist. 23 (1995), 882-904.
- [6] J. Jarnicka, *On some two-step density estimation method*, Univ. Jagel. Acta Math. 43 (2005), 67-91.
- [7] J. Jarnicka, *Estymacja gęstości – metoda dwukrokowa*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2006.
- [8] J. Jarnicka, *Anwendung der zweiteiligen Dichteschätzmethode zur Analyse der Partikelgröße im Rohwasser*, proceedings of 11. Workshop "Modellierung und Simulation von Ökosystemen", Kölpinsee 2007, złożone do druku.
- [9] J. Jarnicka, *Multivariate kernel density estimation with a parametric support*, Opuscula Mathematica, Vol. 29, No. 1, 2009, 41-55.
- [10] P. Kulczycki, *Estymatory jądrowe w analizie systemowej*, WNT, Warszawa, 2005.
- [11] J. Łomotowski, E. Burszta-Adamiak, M. Keszyccka, Z. Jary, *Wykorzystanie granulometru laserowego w badaniach zawiesin*, monografia, Wydawnictwo IBS PAN, Warszawa, 2008.
- [12] J. Łomotowski, A. Szpindor, *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1999.
- [13] J. Madsen, J. Harbo, T. I. Nonn, D. Blondel, B. H. Hjertager, T. Solberg, *Measurement of droplet size and velocity distributions in sprays using Interferometric Particle Imaging (IPI) and Particle Tracking Velocimetry (PTV)*, ICLASS 2003, July 13-17, 2003, Sorrento, Italy.
- [14] *Operators Guide (1999)*: Malvern Instruments Ltd.
- [15] Z. Orzechowski, *Przepływy dwufazowe jednowymiarowe ustalone adiabatyczne*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1990.

- [16] Z. Orzechowski, J. Prywer, R. Zarzycki, *Mechanika płynów w inżynierii środowiska*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.
- [17] E. Parzen, *On estimation of a probability density function and mode*, Ann. Math. Statist. 33 (1962), 1065-1076.
- [18] Praca zbiorowa pod redakcją Korneliusza Miksach, *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.
- [19] K. Pye, S. J. Blott S.J., *Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry*, Forensic Science International, 144: 19-27, 2004.
- [20] C. Selomulya, *The effect of shear on flocculation and floc size/structure*, The University of New South Wales, Australia, 2001.
- [21] W. A. Żużikow, *Filtracja. Teoria i praktyka rozdzielania zawiesin*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1985.

Jolanta.Jarnicka@ibspan.waw.pl  
 Instytut Badań Systemowych,  
 Polska Akademia Nauk

magdalena.keszycka@up.wroc.pl  
 Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu







the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has published a strategy for older people, which sets out the government's commitment to older people and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to ensure that older people have access to the services they need; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

