

Βιολογικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων

Μάθημα 4

Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical oxygen demand, BOD)

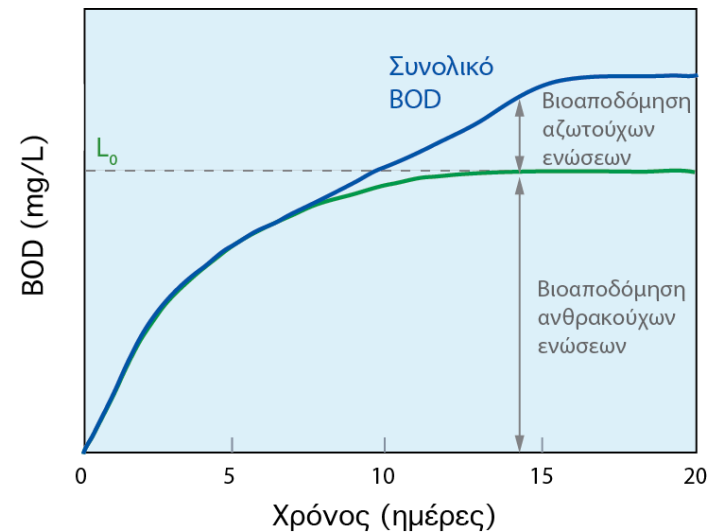
Το BOD είναι η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου που απαιτείται από τους μικροοργανισμούς για την πλήρη βιοχημική οξείδωση των οργανικών ουσιών που περιέχει ένα δείγμα υγρών αποβλήτων.

Υπάρχουν οργανικές ουσίες οι οποίες είναι εύκολα βιοαποδομήσιμες, όπως και αυτές οι οποίες βιοαποδομούνται με πολύ αργούς ρυθμούς.

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ουσιών (π.χ. ανθρακούχες και αζωτούχες ενώσεις) οι οποίες κατά μεγάλη πλειοψηφία, βιοαποδομούνται σε προϊόντα όπως CO_2 , NH_3 και H_2O , με σύγχρονη κατανάλωση οξυγόνου.

Η βιοαποδόμηση γίνεται σε δύο στάδια. Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου βιοαποδομούνται κυρίως οι ανθρακούχες ενώσεις, ενώ στο δεύτερο στάδιο οι αζωτούχες ενώσεις.

Η βιοαποδόμηση των ανθρακούχων ενώσεων είναι ευκολότερη των αζωτούχων ενώσεων.

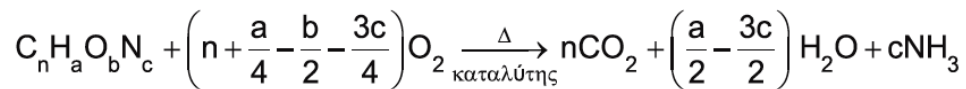


Καμπύλη BOD για δείγμα υγρών αποβλήτων που περιέχουν ανθρακούχες και αζωτούχες ενώσεις.

Το BOD καθορίζεται σε ένα περιορισμένο χρονικό διάστημα 5 ημερών (BOD_5). Στις πρώτες 5 ημέρες βιοαποδομούνται κυρίως οι ανθρακούχες οργανικές ενώσεις και παρατηρείται το 60-70% της ολικής κατανάλωσης οξυγόνου.

Η μέτρηση του BOD είναι μια καθιερωμένη διαδικασία η οποία δεν έχει αλλάξει ουσιαστικά. Η πρώτη εργαστηριακή μέτρηση BOD θεωρείται ότι πραγματοποιήθηκε το 1870.

Γενικευμένη εξίσωση μετατροπής συγκεκριμένης οργανικής ένωσης σε CO₂, NH₃ και H₂O:



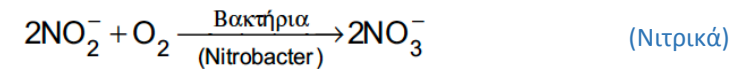
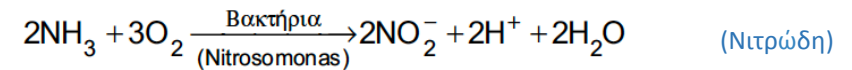
Βάσει της παραπάνω γενικευμένης εξίσωσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί το BOD από την οργανική ύλη.

Στην πραγματικότητα όμως οι οξειδωτικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στο BOD είναι αποτέλεσμα της βιολογικής δραστηριότητας και ο ρυθμός των αντιδράσεων διέπεται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό των μικροοργανισμών και τη θερμοκρασία.

Για τον προσδιορισμό του BOD χρησιμοποιείται μικτή καλλιέργεια μικροοργανισμών, γιατί απαιτείται ένας μεγάλος αριθμός ετερότροφων μικροοργανισμών για την οξείδωση ενώσεων του άνθρακα (π.χ. υδατάνθρακες, λίπη).

Επιπλέον, απαιτούνται αυτότροφα βακτήρια για την αποδόμηση των ενώσεων του αζώτου (π.χ. πρωτεΐνες, αμινοξέα) σε νιτρικά. Οι νιτροποιητικοί μικροοργανισμοί βρίσκονται στο έδαφος και οι ρυθμοί ανάπτυξης τους είναι πολύ αργοί στους 20°C. Η νιτροποιητική τους δραστηριότητα γίνεται ουσιαστική σε χρόνο μεγαλύτερο των 8-10 ημερών.

Όταν ο αριθμός των νιτροποιητικών μικροοργανισμών αυξηθεί αρκετά οι ενώσεις αζώτου βιο-αποδομούνται ως εξής:



Η εξίσωση που περιγράφει τη βιοαποδόμηση της οργανικής ύλης των υγρών αποβλήτων δίνεται από μια απλή κινητική πρώτης τάξης:

$$\frac{dC}{dt} = -k'C \quad (*)$$

όπου C [M/L³] είναι η συγκέντρωση της οργανικής ύλης και k' [1/t] είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (βάση e), η οποία μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, βάσει της γνωστής εμπειρικής σχέσης που πρότεινε ο Svante Arrhenius (1889), ως εξής:

$$k'_{T_2} = k'_{T_1} \theta^{(T_2 - T_1)}$$

όπου η παράμετρος θ [-] λαμβάνει τιμή 1,135 για θερμοκρασιακό εύρος 4-20°C και θ=1,056 για θερμοκρασιακό εύρος 20-30°C.

Χρησιμοποιώντας αντί για τη συγκέντρωση της βιοαποδομούμενης οργανικής ύλης την συγκέντρωση του απαιτούμενου BOD, η κινητική εξίσωση (*) μπορεί να γραφτεί ως έξης:

$$\frac{dL_t}{dt} = -k' L_t$$

όπου L_t [M/L³] είναι το οξυγόνο που απαιτείται σε χρόνο t .

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$L_t = L_0 e^{-k't} \quad (**)$$

όπου L_0 [M/L³] είναι η αρχική απαίτηση οξυγόνου ή αντίστοιχα το απόλυτο ή τελικό BOD. Το οξυγόνο που έχει ήδη απαιτηθεί σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση:

$$Y = L_0 - L_t \quad (***)$$

Επομένως Y είναι το καταναλωθέν (ήδη απαιτηθέν) οξυγόνο σε χρόνο t . Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (**) και (***) προκύπτει:

$$Y = L_0 (1 - e^{-k't}) = L_0 (1 - 10^{-k^*t})$$

Όπου k^* [1/t] είναι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (βάση 10).

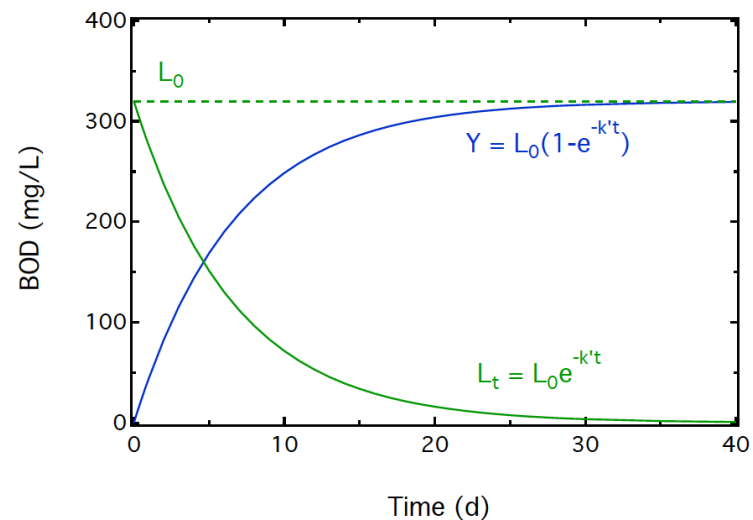
Οι σταθερές k' και k^* συσχετίζονται ως έξης:

$$k' = 2,303k^*$$

Στο τεστ μέτρησης BOD αυτό που μετράται είναι το $Y = BOD_t$ και όχι το L_t . Το καταναλωθέν από τους μικροοργανισμούς οξυγόνο, Y , υπολογίζεται από τη διαφορά πίεσης που υπάρχει στην κλειστή φιάλη λόγω της κατανάλωσης οξυγόνου. Για μεγάλους χρόνους ($t > 20$ d) ο όρος $\exp[-k^*t]$ τείνει στο μηδέν:

$$Y \approx L_0 \quad \forall t > 20 \text{ d}$$

Επομένως το L_0 υπολογίζεται έμμεσα με μετρήσεις του Y , λόγω έλλειψης καλύτερης αναλυτικής μεθόδου.



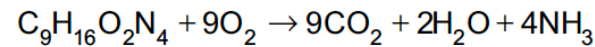
Συμπεριφορά των L_t και Y συναρτήσει του χρόνου ($L_0 = 320$ mg/L και $k' = 0,15 \text{ d}^{-1}$).

Παράδειγμα 1

Να υπολογιστεί η αρχική απαίτηση οξυγόνου δείγματος αστικών αποβλήτων το οποίο περιέχει 42 mg/L οργανική ύλη με αντιπροσωπευτικό εμπειρικό τύπο $C_9H_{16}O_2N_4$.

Λύση:

Για οργανική ύλη με εμπειρικό τύπο $C_9H_{16}O_2N_4$ η γενικευμένη BOD εξίσωση βρίσκεται βάσει της (4.8) με $n=9$, $a=16$, $b=2$ και $c=4$ ως έξης:



Το τυπικό βάρος της οργανικής ύλης είναι:

$$9(12) + 16 + 2(16) + 4(14) = 212 \frac{g}{mol} C_9H_{16}O_2N_4$$

Το οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση ενός mole οργανικής ύλης είναι:

$$9(2 \times 16) = 288 \frac{g}{mol} O_2$$

$$\Rightarrow \frac{L_0 \text{ mg/L } O_2}{42 \text{ mg/L } C_9H_{16}O_2N_4} = \frac{288 \text{ g/mol } O_2}{212 \text{ g/mol } C_9H_{16}O_2N_4}$$

$$\Rightarrow L_0 = 42 \left(\frac{288}{212} \right) \frac{mg}{L}$$

$$\Rightarrow L_0 = BOD_{L_0} = 57,1 \frac{mg}{L} \quad \bullet$$

Παράδειγμα 2

Ένα δείγμα υγρών αποβλήτων επωάστηκε για 7 μέρες στους 20°C και μετρήθηκε ένα $BOD_7 = 208 \text{ mg/L}$. Η σταθερά της αντίδρασης ήταν $k' = 0,15 \text{ d}^{-1}$ (βάση e). Να υπολογίσετε το BOD_5 και το $L_0 = BOD_0$.

Λύση:

Το αρχικό BOD ($L_0 = BOD_0$) βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} BOD_t &= BOD_0 \left(1 - e^{-k't}\right) \\ \Rightarrow BOD_7 &= BOD_0 \left[1 - e^{-(0,15/d)(7d)}\right] \Rightarrow 208 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = BOD_0 \left[1 - e^{-(0,15/d) \times 7d}\right] \\ \Rightarrow BOD_0 &= \frac{208 \text{ mg/L}}{0,65} \Rightarrow BOD_0 = 320 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet \end{aligned}$$

Παρομοίως το BOD_5 βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} BOD_5 &= BOD_0 \left(1 - e^{-k't}\right) = \left(320 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \left[1 - e^{-(0,15/d)(5d)}\right] = \left(320 \frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) (0,53) \\ \Rightarrow BOD_5 &= 169 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet \end{aligned}$$

Παράδειγμα 3

Αν η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (βάση 10) είναι $k^* = 0,087 \text{ 1/d}$, να βρεθεί η θεωρητική συσχέτιση μεταξύ k^* και k' , καθώς και η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης k' (βάση e) σε μονάδες [1/min].

Λύση:

Βάσει των ιδιοτήτων των λογάριθμων γνωρίζουμε ότι:

$$\left. \begin{array}{l} 10^{k^*} = \alpha \\ e^{k'} = \alpha \end{array} \right\} \Rightarrow 10^{k^*} = e^{k'} \Rightarrow k^* \ln 10 = k'$$

$$\Rightarrow k^* = \frac{k'}{\ln 10} = \frac{k'}{2,303} \Rightarrow k' = 2,303 k^*$$

Η τιμή του ρυθμού αντίδρασης (βάση 10) σε μονάδες [1/min] είναι:

$$k^* = \left(0,087 \frac{1}{d} \right) \left(\frac{d}{24 \text{ h}} \right) \left(\frac{h}{60 \text{ min}} \right) = 6,04 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{min}}$$

Επομένως η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (βάση e) σε μονάδες [1/min] είναι:

$$\begin{aligned} k' &= 2,303 k^* \Rightarrow k' = 2,303 \left(6,04 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{min}} \right) \\ &\Rightarrow k' = 1,39 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{min}} \quad \bullet \end{aligned}$$

Μέθοδοι μέτρησης BOD

Άμεση μέθοδος

Για υγρά απόβλητα με $BOD_5 < 7$ mg/L δεν χρειάζεται αραιώση.

- Η διαδικασία είναι να γεμίσουν δύο ή περισσότερες φιάλες BOD με το δείγμα.
- Μια φιάλη χρησιμοποιείται για τον άμεσο προσδιορισμό του αρχικά διαλυμένου οξυγόνου.
- Οι άλλες φιάλες επωάζονται για 5 ημέρες στους 20°C.
- Το BOD_5 καθορίζεται με αφαίρεση της τιμής του διαλυμένου οξυγόνου στα δείγματα των 5 ημερών, από εκείνα που προέρχονται από την αρχική μέτρηση ως έξης:

$$BOD_5 \left[\frac{mg}{L} \right] = DO_0 - DO_5$$

όπου DO_0 [mg/L] είναι η αρχική συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (dissolved oxygen) και DO_5 [mg/L] είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου μετά από επώαση 5 ημερών.

Η μέθοδος αυτή παράγει αποτελέσματα υπό συνθήκες παρόμοιες με το φυσικό περιβάλλον γιατί δεν γίνεται καμία τροποποίηση του δείγματος.

Δυστυχώς, πολύ λίγα δείγματα υγρών αποβλήτων εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία όπου το BOD_0 είναι μικρότερο του διαλυμένου οξυγόνου.

Το BOD τεστ γίνεται σε σκοτεινό δωμάτιο ώστε να αποφευχθεί πιθανή παραγωγή οξυγόνου από φύκια με φωτοσύνθεση. Αυτό οφείλεται στο ότι τα φυσικά νερά περιέχουν φύκια σε σημαντικές συγκεντρώσεις.

Μέθοδος αραιώσης δίχως προσθήκη μαγιάς

Αν το BOD_5 του δείγματος είναι μεγάλο ($BOD_5 > 7 \text{ mg/L}$) η αραιώση του δείγματος είναι απαραίτητη.

- Αν τα υγρά απόβλητα περιέχουν ικανοποιητικό αριθμό μικροοργανισμών μικτής καλλιέργειας, η προσθήκη μαγιάς δεν χρειάζεται.
- Η διαδικασία είναι να τοποθετηθεί σε δύο φιάλες BOD ο ίδιος όγκος δείγματος υγρών αποβλήτων και να γεμίσουν οι φιάλες με νερό αραιώσης.
- Η μια φιάλη χρησιμοποιείται για τον άμεσο προσδιορισμό του διαλυμένου οξυγόνου (DO) ενώ η άλλη φιάλη επωάζεται για 5 ημέρες στους 20°C .
- Αμέσως μετά ακολουθεί ο προσδιορισμός του DO που έχει παραμείνει στη δεύτερη φιάλη.

Το BOD_5 υπολογίζεται ως εξής:

$$BOD_5 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \frac{DO_0 - DO_5}{P}$$

όπου

$$P = \frac{V_s}{V_b}$$

είναι ο λόγος του όγκου δείγματος των υγρών αποβλήτων $V_s \text{ [L}^3\text{]}$ και του όγκου της φιάλης $V_b \text{ [L}^3\text{]}$ ο οποίος είναι συνήθως 300 mL. Επίσης, ο λόγος $V_b/V_s = 1/P$ είναι γνωστός ως συντελεστής αραιώσης (dilution factor).

- Η μέθοδος αραιώσης βασίζεται στη θεμελιώδη έννοια ότι το ποσοστό της βιοχημικής αποδόμησης της οργανικής ύλης είναι ευθέως ανάλογο με την ποσότητα της μη-οξειδωμένης οργανικής ύλης σε κάθε συγκεκριμένη χρονική στιγμή.
- Για παράδειγμα, μια 10% αραιώση αποβλήτων χρησιμοποιεί οξυγόνο κατά 1/10 του ποσοστού του μη-αραιωμένου δείγματος.

Το πλέον κατάλληλο νερό αραιώσης είναι το αποσταγμένο νερό γιατί το νερό της βρύσης εγκυμονεί την πιθανότητα τοξικότητας από κατάλοιπα του χλωρίου.

Μέθοδος αραίωσης με προσθήκη μαγιάς

Στην περίπτωση που το $BOD_5 > 7 \text{ mg/L}$ και ο αριθμός μικροοργανισμών μικτής καλλιέργειας είναι μικρός, τότε χρειάζεται αραίωση των υγρών αποβλήτων και συγχρόνως απαιτείται εμβολιασμός του νερού αραίωσης με μαγιά, που περιέχει τους απαραίτητους μικροοργανισμούς για να επιτευχθεί ικανοποιητικά η αποδόμηση των ενώσεων του άνθρακα.

- Η διαδικασία είναι να τοποθετηθεί σε ένα ζεύγος φιαλών BOD ο ίδιος όγκος δείγματος υγρών αποβλήτων και να γεμίσουν οι φιάλες με εμβολιασμένο νερό αραίωσης.
- Ένα δεύτερο ζεύγος φιαλών γεμίζει μόνο με εμβολιασμένο νερό αραίωσης.
- Για κάθε ζεύγος φιαλών, μια φιάλη χρησιμοποιείται για άμεσο προσδιορισμό του DO_0 και η άλλη φιάλη επωάζεται για 5 μέρες στους 20°C και ακολουθεί ο προσδιορισμός του DO_5 .
- Συνήθως γίνεται προσθήκη 2-5 mL μαγιάς για κάθε λίτρο νερού αραίωσης.

Το BOD_5 υπολογίζεται ως εξής:

$$BOD_5 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] = \frac{DO_0 - DO_5}{P} - \frac{f(B_0 - B_5)}{P} \quad (*)$$
$$= \frac{(B_5 - DO_5) - (B_0 - DO_0)}{P} + (B_0 - B_5) \quad \text{typo}$$

B_0 [mg/L] είναι το αρχικά διαλυμένο O_2 στη φιάλη με μόνο εμβολιασμένο νερό, B_5 [mg/L] είναι το 5 ημερών διαλυμένο O_2 στη φιάλη με μόνο εμβολιασμένο νερό και f [-] είναι το ποσοστό όγκου του εμβολιασμένου νερού:

$$f = \frac{V_b - V_s}{V_b} = 1 - P$$

Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση (*) είναι μικρός ($(B_0 - B_5) \sim 0,1-0,2 \text{ mg/L}$) και μπορεί να αγνοηθεί. Επίσης, δεδομένου ότι το δείγμα αρχικά αερίζεται, ο όρος $(B_0 - DO_0)$ είναι πολύ μικρός και μπορεί να αγνοηθεί. Άρα, η εξίσωση (*) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$BOD_5 \approx \frac{B_5 - DO_5}{P} \quad (**)$$

Επειδή ο συντελεστής διακύμανσης του BOD τεστ είναι αρκετά μεγάλος ($\sim 15\%$), τα αποτελέσματα της εξίσωσης (**) μπορούν να δικαιολογηθούν άνετα.

Παράδειγμα 4

Σε μία φιάλη BOD με όγκο 300 mL τοποθετούνται 6 mL αστικά λύματα και ο υπόλοιπος όγκος της φιάλης συμπληρώνεται με νερό. Το διαλυμένο οξυγόνο στην αρχή του τεστ ήταν $DO_0=9,2$ mg/L και την πέμπτη ημέρα $DO_5=2,6$ mg/L. Να βρεθεί το BOD_5 , η αρχική απαίτηση οξυγόνου, L_0 , και το οξυγόνο που απαιτείται σε χρόνο 5 ημερών, L_5 , των αστικών λυμάτων αν η σταθερά $k'=0,24$ 1/d.

Λύση:

Το BOD_5 του υγρού στη φιάλη, λαμβάνοντας υπόψη την αραιώση του δείγματος, βρίσκεται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} BOD_5 &= \frac{DO_0 - DO_5}{P} \\ P &= \frac{V_s}{V_b} = \frac{6 \text{ mL}}{300 \text{ mL}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow BOD_5 = \frac{(9,2 - 2,6) \text{ mg/L}}{6/300} \Rightarrow BOD_5 = 330 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \bullet$$

Δεδομένου ότι σε ένα τεστ BOD αυτό που μετράται είναι το Y και όχι το L_t , η αρχική απαίτηση οξυγόνου βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} BOD_5 = Y = L_0 (1 - e^{-k't}) &\Rightarrow L_0 = \frac{BOD_5}{1 - e^{-k't}} = \frac{330 \text{ mg/L}}{1 - e^{-0,24 \times 5}} \\ &\Rightarrow L_0 = 472,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \bullet \end{aligned}$$

Επίσης, το οξυγόνο που απαιτείται σε χρόνο 5 ημερών βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} Y &= L_0 - L_t \Rightarrow BOD_5 = L_0 - L_5 \\ \Rightarrow L_5 &= L_0 - BOD_5 = 472,2 - 330 \\ &\Rightarrow L_5 = 142,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \bullet \end{aligned}$$

Παράδειγμα 5

Αν ο συντελεστής αραίωσης δίνεται από τον λόγο $V_b/V_s=1/P$ (όπου V_s [L³] είναι ο όγκος του δείγματος των υγρών αποβλήτων και V_b [L³] είναι ο όγκος της φιάλης), να βρεθούν τα επιτρεπτά όρια αραίωσης ώστε, για τον προσδιορισμό του BOD₅ σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων με BOD₅=2800 mg/L, να επιτευχθεί μία μείωση του DO μεταξύ 2 και 7 mg/L.

Λύση:

Ο συντελεστής αραίωσης βρίσκεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \text{BOD}_5 &= \frac{\text{DO}_0 - \text{DO}_5}{P} = 2800 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \\ \Rightarrow \frac{1}{P} &= \frac{2800}{\text{DO}_0 - \text{DO}_5} \end{aligned}$$

Βάσει της παραπάνω σχέσης, για μείωση DO ίση με (DO₀-DO₅)=2 mg/L το επιτρεπτό όριο αραίωσης είναι:

$$\frac{1}{P} = \frac{2800}{\text{DO}_0 - \text{DO}_5} = \frac{2800}{2} = 1400 \quad \bullet$$

Επίσης, για μείωση DO ίση με 7 mg/L το επιτρεπτό όριο αραίωσης είναι:

$$\frac{1}{P} = \frac{2800}{\text{DO}_0 - \text{DO}_5} = \frac{2800}{7} = 400 \quad \bullet$$

Επομένως τα επιτρεπτά όρια αραίωσης είναι $400 < (1/P) < 1400$.

Παράδειγμα 6

Για τον προσδιορισμό του BOD_5 υγρών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκαν φιάλες χωρητικότητας $V_b=300$ mL και δείγμα υγρών αποβλήτων $V_s=40$ mL. Η αρχική και 5-ημερών συγκεντρώσεις οξυγόνου στις φιάλες με το δείγμα και το εμβολιασμένο νερό αραίωσης υπολογίστηκαν ως $DO_0=9,80$ mg/L και $DO_5=4,75$ mg/L, αντίστοιχα. Επίσης, η αρχική και 5-ημερών συγκεντρώσεις οξυγόνου στις φιάλες που περιείχαν μόνο εμβολιασμένο νερό αραίωσης ήταν $B_0=9,90$ mg/L και $B_5=6,90$ mg/L, αντίστοιχα. Να υπολογιστεί το BOD_5 των υγρών αποβλήτων.

Λύση:

$$\left. \begin{aligned} BOD_5 &= \frac{DO_0 - DO_5}{P} - \frac{f(B_0 - B_5)}{P} \\ P &= \frac{V_s}{V_b} = \frac{40 \text{ mL}}{300 \text{ mL}} = 0,13 \\ f &= 1 - P = 1 - 0,13 = 0,87 \end{aligned} \right\} \Rightarrow BOD_5 = \frac{9,80 - 4,75}{0,13} - \frac{0,87(9,90 - 6,90)}{0,13}$$

$$\Rightarrow BOD_5 = 18,8 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet$$

Υπολογισμός του BOD_5 βάσει της εξίσωσης (4.24):

$$BOD_5 \approx \frac{B_5 - DO_5}{P} = \frac{6,90 - 4,75}{0,13}$$

$$\Rightarrow BOD_5 = 16,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet$$

Η διαφορά των δύο εκτιμήσεων του BOD_5 είναι $(18,8-16,5)/18,8=12,2\%$ και είναι μικρότερη του αναμενόμενου συντελεστή διακύμανσης του BOD τεστ (15%).

Προσδιορισμός των παραμέτρων k' και L_0

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον προσδιορισμό των παραμέτρων k' και L_0 , αλλά οι δύο πιο βασικοί τρόποι είναι: (1) τα ελάχιστα τετράγωνα και (2) η μέθοδος του Thomas.

Ελάχιστα τετράγωνα

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων k' και L_0 χρειάζεται η γραμμική μορφή της εξίσωσης

$$Y = L_0(1 - e^{-k't})$$

η οποία βρίσκεται ως εξής:

$$\Rightarrow \frac{dY}{dt} = k'L_0 e^{-k't} \Rightarrow \ln\left(\frac{dY}{dt}\right) = \ln(k'L_0) + \ln(e^{-k't})$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{dY}{dt}\right) = \ln(k'L_0) - k't$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι μια γραμμική σχέση της μορφής:

$$x = a + bt$$

όπου για τη συγκεκριμένη περίπτωση

$$x = \ln\left(\frac{dY}{dt}\right), \quad a = \ln(k'L_0), \quad b = -k'$$

Επομένως, για κάθε σετ πειραματικών δεδομένων, μπορεί να υπολογιστεί το υπόλοιπο ή σφάλμα, R_i , για το x_i ως εξής:

$$R_i = \ln\left(\frac{dY}{dt}\bigg|_i\right) - \ln(k'L_0) + k't_i \quad i=1,2, \dots, n$$

Η παραπάνω εξίσωση σφάλματος μπορεί να μετατραπεί:

$$R_i = x_i - a - bt_i$$

$$x_i = \ln\left(\frac{Y_{i+1} - Y_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}\right) \quad \forall i \neq n$$

$$x_n = \ln\left(\frac{Y_n - Y_{n-1}}{t_n - t_{n-1}}\right) \quad \forall i = n \quad \text{και} \quad t = \frac{t_n + t_{n-1}}{2}$$

Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων έχει σκοπό την ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων των επιμέρους σφαλμάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος χρησιμοποιεί τα τετράγωνα των σφαλμάτων ώστε το αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται από το πρόσημο κάθε επιμέρους σφάλματος. Επομένως, είναι απαραίτητο να οριστεί μια συνάρτηση f :

Επομένως, είναι απαραίτητο να οριστεί μια συνάρτηση f :

$$f = \sum_{i=1}^n R_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - a - bt_i)^2$$

η οποία ελαχιστοποιείται όταν οι πρώτοι παράγωγοι ως προς τις άγνωστες παραμέτρους a και b μηδενίζονται:

$$\frac{df}{da} = -2 \sum_{i=1}^n (x_i - a - bt_i) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n x_i - na - b \sum_{i=1}^n t_i = 0$$

$$\frac{df}{db} = -2 \sum_{i=1}^n t_i (x_i - a - bt_i) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n t_i x_i - a \sum_{i=1}^n t_i - b \sum_{i=1}^n t_i^2 = 0$$

Οι δύο τελευταίες εξισώσεις μπορούν να λυθούν ως προς a και b ως εξής:

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \frac{b}{n} \sum_{i=1}^n t_i \Rightarrow a = \bar{x} - b\bar{t}$$

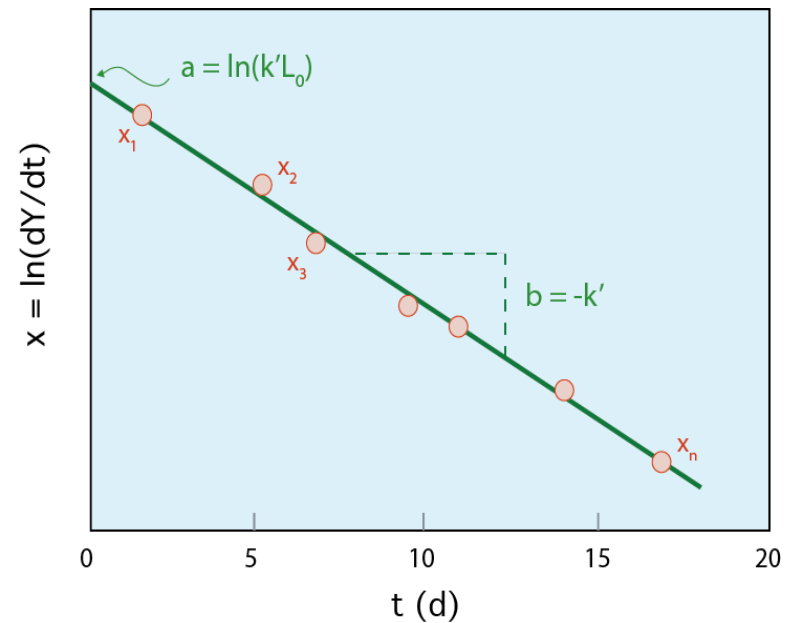
$$b = \frac{\sum_{i=1}^n t_i x_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n t_i}{\sum_{i=1}^n t_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n t_i \right)^2} \Rightarrow b = \frac{\sum_{i=1}^n t_i x_i - n\bar{x}\bar{t}}{\sum_{i=1}^n t_i^2 - n\bar{t}^2}$$

όπου οι μέσοι όροι $\bar{x}$ και $\bar{t}$ δίνονται από τις σχέσεις

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i$$

αντίστοιχα. Επίσης, χρησιμοποιώντας τη γραμμική εξίσωση ($x = a + bt$) και τα πειραματικά δεδομένα για το Y συναρτήσει του χρόνου t , κατασκευάζεται διάγραμμα x vs t με κλίση της ευθείας γραμμής (slope) $b = -k'$ και τετμημένη (intercept) ή σημείο τομής της ευθείας γραμμής με τον κατακόρυφο άξονα $a = \ln(k'L_0)$.



Γραφικός προσδιορισμός των παραμέτρων k' και L_0 με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Μέθοδος του Thomas

Η μέθοδος του Thomas είναι **προσεγγιστική** και βασίζεται στην ομοιότητα που υπάρχει μεταξύ της σχέσης

$$(1 - e^{-k't})$$

η οποία αποτελεί μέρος της εξίσωσης $Y = L_0(1 - \exp[-k't])$ για το καταναλωθέν οξυγόνο σε χρόνο t στο τεστ μέτρησης BOD και της σχέσης

$$k't \left(1 + \frac{k't}{6}\right)^{-3}$$

Η ομοιότητα των δύο παραπάνω σχέσεων είναι εμφανής στην ανάπτυξη των αντίστοιχων δυναμοσειρών:

$$(1 - e^{-k't}) = 1 - \left[1 - \frac{k't}{1!} + \frac{(k't)^2}{2!} - \frac{(k't)^3}{3!} + \frac{(k't)^4}{4!} - + \right]$$

$$\Rightarrow (1 - e^{-k't}) = k't \left[1 - \frac{k't}{2} + \frac{(k't)^2}{6} - \frac{(k't)^3}{24} + - \right] \quad (*)$$

$$k't \left(1 + \frac{k't}{6}\right)^{-3} = k't \left[1 - \frac{k't}{2} + \frac{(k't)^2}{6} - \frac{(k't)^3}{21,6} + - \right] \quad (**)$$

Ο Thomas παρατήρησε ότι **οι τρεις πρώτοι όροι** στις (*) και (**) είναι ίδιοι. Άρα η εξίσωση $Y = L_0(1 - \exp[-k't])$ μπορεί να αντικατασταθεί με την εξίσωση

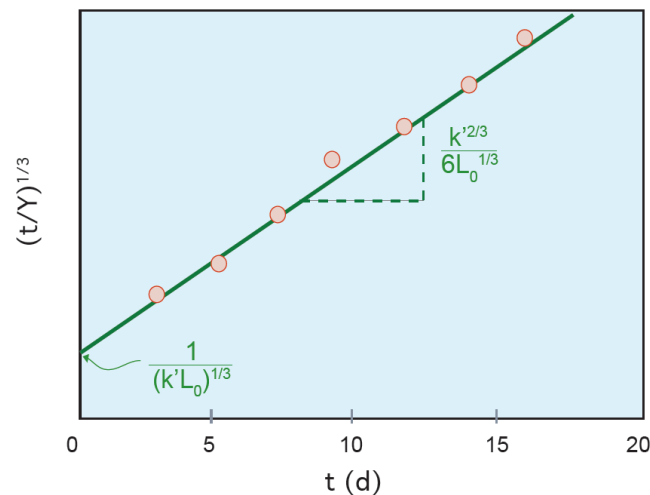
$$Y \approx L_0 k't \left(1 + \frac{k't}{6}\right)^{-3}$$

η οποία μπορεί να μετατραπεί σε μια γραμμική σχέση, ως εξής:

$$\Rightarrow \frac{t}{Y} \approx \frac{1}{L_0 k'} \left(1 + \frac{k't}{6}\right)^3 \Rightarrow \left(\frac{t}{Y}\right)^{1/3} \approx \left(\frac{1}{L_0 k'}\right)^{1/3} \left(1 + \frac{k't}{6}\right)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{t}{Y}\right)^{1/3} \approx \left(\frac{1}{L_0 k'}\right)^{1/3} + \left[\frac{(k')^{2/3}}{6L_0^{1/3}}\right] t$$

Η παραπάνω σχέση είναι γραμμική της μορφής $x = a + bx$.



Γραφικός προσδιορισμός των παραμέτρων k' και L_0 με τη μέθοδο του Thomas.

Παράδειγμα 7

Το BOD συναρτήσει του χρόνου σε ένα δείγμα υγρών αποβλήτων υπολογίστηκε πειραματικά και τα δεδομένα δίνονται στον Πίνακα Π4.15. Να βρεθούν οι τιμές των k' και L_0 με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και τη μέθοδο Thomas.

Πίνακας Π4.15: Πειραματικά δεδομένα BOD

t (d)	BOD=Y (mg/L)
2	10
5	20
7	23
9	25
12	27

Λύση:

Για τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων συμπληρώνεται ο Πίνακας Π4.15α που ακολουθεί:

Πίνακας Π4.15α: Υπολογισμοί για τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

t (d)	Y (mg/L)	dY/dt	$x=\ln(dY/dt)$	$t_i x_i$	t_i^2
2	10				
5*	20	2,6	0,96	4,8	25
7*	23	1,25	0,22	1,54	49
9*	25	0,8	-0,22	-1,98	81
$(t_n+t_{n-1})/2=10,5^*$		0,67	-0,40	-4,2	110,25
12	27				
$\sum_{i=1}^4 t_i = 31,5$			$\sum_{i=1}^4 x_i = 0,56$	$\sum_{i=1}^4 t_i x_i = 0,16$	$\sum_{i=1}^4 t_i^2 = 265,25$

Στη συνέχεια, βάσει της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων ισχύουν οι εξής σχέσεις για τον υπολογισμό των a και b :

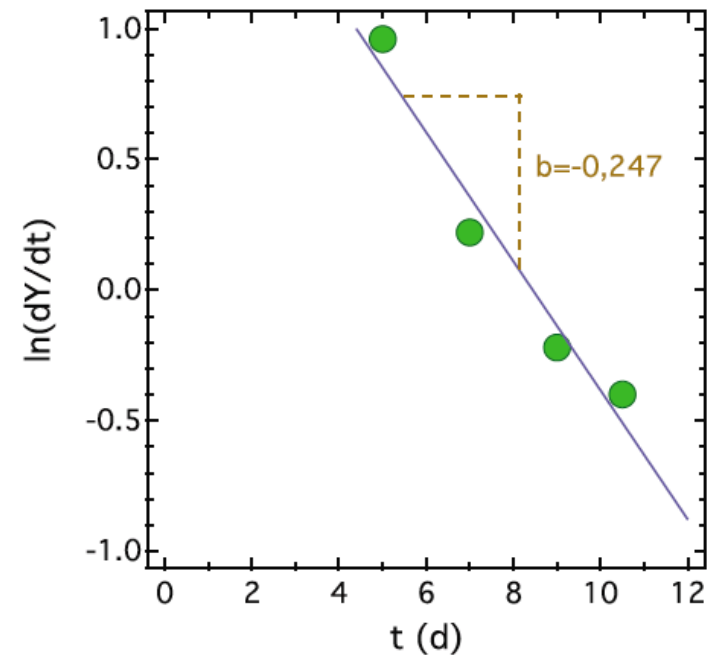
$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^4 x_i - 4a - b \sum_{i=1}^4 t_i &= 0 \Rightarrow 0,56 - 4a - 31,5b = 0 \\ \sum_{i=1}^4 t_i x_i - a \sum_{i=1}^4 t_i - b \sum_{i=1}^4 t_i^2 &= 0 \Rightarrow 0,16 - 31,5a - 265,25b = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} a &= 2,085 \\ b &= -0,247 \end{aligned}$$

Εφαρμόζοντας τους ορισμούς των a και b , βρίσκονται οι τιμές των k' και L_0 ως εξής:

$$a = \ln(k' L_0) = 2,085 \Rightarrow \ln(0,247 L_0) = 2,085$$

$$\Rightarrow L_0 = 32,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \bullet$$

$$b = -k' = 0,247 \Rightarrow k' = 0,247 \text{ d} \quad \bullet$$



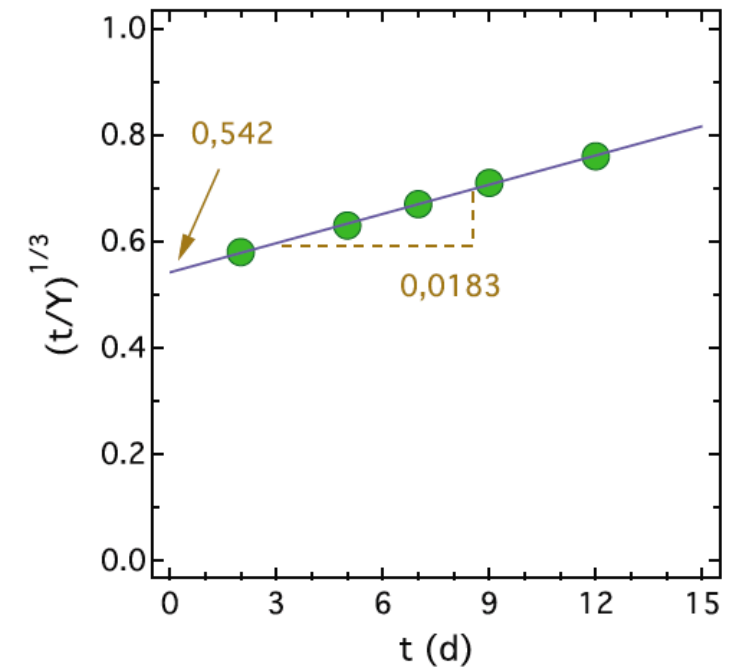
Για τη μέθοδο του Thomas συμπληρώνεται ο Πίνακας Π4.15β και στη συνέχεια τα δεδομένα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του Σχήματος Π4.15β.

Η κλίση της ευθείας γραμμής του Σχήματος Π4.15β δίνει την τιμή του $(k')^{2/3} / 6(L_0)^{1/3}$ και η τετμημένη την τιμή του $(1/L_0 k')^{1/3}$:

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{1}{L_0 k'} \right)^{1/3} = 0,542 \Rightarrow \frac{1}{L_0 k'} = 0,159 \\ \frac{(k')^{2/3}}{6L_0^{1/3}} = 0,0183 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} k' = 0,206 \\ L_0 = 31,0 \end{array}$$

Πίνακας Π4.15β: Υπολογισμοί για τη μέθοδο του Thomas.

t (d)	Y (mg/L)	(t/Y) ^{1/3}
2	10	0,58
5	20	0,63
7	23	0,67
9	25	0,71
12	27	0,76



Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και οι δύο μέθοδοι υπολογισμού των k' και L_0 δίνουν συγκρίσιμα αποτελέσματα.