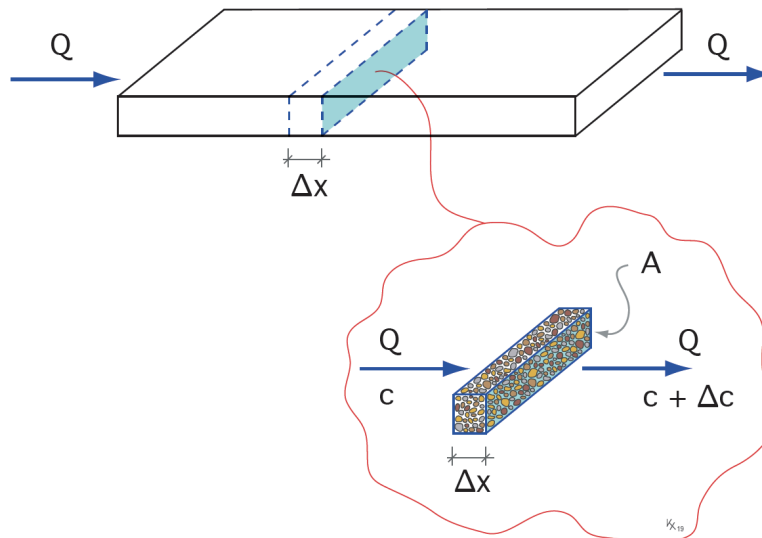


Μοντέλα μεταφοράς μάζας σε πορώδη μέσα

6.1 Εξίσωση μεταφοράς ρύπων σε πορώδη μέσα

Θεωρούμε ότι το μονοδιάστατο πορώδες, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1, είναι ομοιογενές και ότι η διαλυμένη στο νερό οργανική ουσία (ρύπος) προσροφάται στις επιφάνειες των στερεών που αποτελούν το πορώδες μέσο. Για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου μεταφοράς της διαλυμένης στο νερό οργανικής ουσίας χρησιμοποιούνται οι εξής παράμετροι: ρ_b [M_s/L^3] είναι η πυκνότητα των στερεών (ποσότητα ανά μονάδα όγκου) με μονάδες (μάζα στερεών ανά συνολικό όγκο), n [-] είναι το πορώδες (όγκος κενών ανά συνολικό όγκο), c [M_c/L^3] είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (μάζα ουσίας ανά όγκο νερού), c^* [M_c/M_s] είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (μάζα ουσίας ανά μάζα στερεών), U [L/t] είναι η ταχύτητα διήθησης ή ενδοπορώδης ταχύτητα, D_x [L^2/t] συντελεστής διαμήκης υδροδυναμικής διασποράς στην κατεύθυνση x , $Q=UAn$ [L^3/t] είναι ο ρυθμός παροχής του νερού, και J [M_c/L^2t] είναι η παροχή μάζας. Για να διαφοροποιήσουμε τις μάζες χρησιμοποιούμε το M_c για τη μάζα της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση και το M_s για τη μάζα των στερεών που αποτελούν το στερεό σκελετό του πορώδους μέσου.



Σχήμα 6.1: Μονοδιάστατο πορώδες μέσο με επιφάνεια διατομής A [L^2] και αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο $V=A \Delta x$ [L^3].

Με βάση το Σχήμα 6.1, το ισοζύγιο μάζας σε χρόνο Δt είναι:

$$[\text{Συσσώρευση μάζας}] = [\text{Εισροή}] - [\text{Εκροή}] + [\text{Παραγωγή}] - [\text{Εξαφάνιση}]$$

όπου:

$$\text{Εισροή (in): } Qc\Delta t + J_x A \Delta t$$

Εκροή (out): $Q(c + \Delta c)\Delta t + J_{x+\Delta x}A \Delta t$

Πηγή - παραγωγή (source): 0

Εξαφάνιση (sink): $V\rho_b \Delta c^*$

$$\Rightarrow nV\Delta c = [Qc\Delta t + J_x A \Delta t] - [Q(c + \Delta c)\Delta t + J_{x+\Delta x}A\Delta t] + 0 - [V\rho_b \Delta c^*]$$

διαιρώντας δια $nV\Delta t$ προκύπτει:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} &= \frac{Q}{nV}c + \frac{A}{V}\frac{J_x}{n} - \frac{Q}{nV}\left(c + \frac{\Delta c}{\Delta x}\Delta x\right) - \frac{J_{x+\Delta x}}{n}\frac{A}{V} - \frac{\rho_b}{n}\frac{\Delta c^*}{\Delta t} \\ \Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} + \frac{\rho_b}{n}\frac{\Delta c^*}{\Delta t} &= -\underbrace{\frac{Q}{nV}\Delta x}_{\frac{q}{n}=U}\frac{\Delta c}{\Delta x} + \frac{A}{nV}(J_x - J_{x+\Delta x}) \\ \Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} + \frac{\rho_b}{n}\frac{\Delta c^*}{\Delta t} &= -U\frac{\Delta c}{\Delta x} - \frac{J_{x+\Delta x} - J_x}{n\Delta x}\end{aligned}\quad (6.1)$$

Θεωρώντας ότι η παροχή μάζας σε ένα πορώδες μέσο εκφράζεται βάσει του πρώτου νόμου του Fick (Fickian dispersion) ως εξής:

$$J_x = -nD_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6.2)$$

όπου ο συντελεστής μοριακής διάχυσης έχει αντικατασταθεί από το συντελεστή διαμήκης υδροδυναμικής διασποράς (longitudinal dispersion), και λαμβάνοντας τα όρια $\Delta x \rightarrow 0$ και $\Delta t \rightarrow 0$, προκύπτει:

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{n}\frac{\partial c^*}{\partial t} = -U\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

Επίσης, θεωρώντας ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της διαλυμένης στο νερό οργανικής ουσίας και της συγκέντρωσης της ουσίας πάνω στη στερεή φάση:

$$c^* = K_d c \quad (6.3)$$

$$\left[\frac{M \text{ ουσίας στα στερεά}}{M \text{ στερεών}}\right] = \left[\frac{L^3 \text{ νερού}}{M \text{ στερεών}}\right] \left[\frac{M \text{ ουσίας}}{L^3 \text{ νερού}}\right]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial t} = K_d \frac{\partial c}{\partial t}$$

όπου $K_d [L^3/M_s]$ είναι ο συντελεστής κατανομής μάζας (distribution coefficient), προκύπτει:

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{\rho_b K_d}{n}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Ορίζοντας το συντελεστή επιβράδυνσης (retardation factor), $R [-]$, ως εξής:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \quad (6.4)$$

προκύπτει η επιθυμητή μονοδιάστατη εξίσωση μεταφοράς μάζας προσροφόμενου ρύπου σε πορώδη μέσα:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

Το αριστερό σκέλος της παραπάνω εξίσωσης περιγράφει τη διαδικασία συσσώρευσης (accumulation). Το πρώτο μέλος του δεξιού σκέλους της παραπάνω εξίσωσης περιγράφει τη διαδικασία μεταγωγής, δηλαδή τη μεταφορά μάζας με τη ροή (advection), ενώ το δεύτερο μέλος του δεξιού σκέλους περιγράφει τη διαδικασία διασποράς (dispersion). Η εξίσωση (6.5) είναι γνωστή ως εξίσωση μεταγωγής-διασποράς (advection-dispersion equation).

6.1.1 Μεταφορά προσροφόμενου και αποσυντιθέμενου ρύπου

Για την περίπτωση όπου η διαλυμένη ουσία όχι μόνο προσροφάται από τα στερεά του πορώδους μέσου, αλλά συγχρόνως αποσυντίθεται (διασπάται ή αποδομείται) με κινητική πρώτης τάξης, όπου ο συντελεστής του ρυθμού διάσπασης ή αποσύνθεσης είναι μια σταθερά λ ($\lambda = \ln 2 / \text{χρόνο ημιζωής}$), η εξίσωση μεταφοράς περιλαμβάνει όρους για τη μεταγωγή, διασπορά και αποσύνθεση της ουσίας:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda R C \quad (6.6)$$

Το αριστερό σκέλος της εξίσωσης (6.6) περιγράφει τη διαδικασία συσσώρευσης (accumulation), το πρώτο μέλος του δεξιού σκέλους τη διαδικασία μεταγωγής (advection), το δεύτερο μέλος του δεξιού σκέλους τη διαδικασία διασποράς (dispersion) και το τρίτο μέλος του δεξιού σκέλους τη διαδικασία αποσύνθεσης (decay).

6.1.2 Αδιάστατη εξίσωση μεταγωγής-διασποράς

Στη βιβλιογραφία συχνά εμφανίζεται η αδιάστατη μορφή της εξίσωσης μεταγωγής-διασποράς. Χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες αδιάστατες μεταβλητές:

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad X = \frac{x}{L_c}, \quad T = \frac{Ut}{L_c}, \quad Pe = \frac{UL_c}{D_x} \quad (6.7)$$

όπου $c_0 [M_c/L^3]$ είναι η συγκέντρωση αναφοράς (π.χ. αρχική συγκέντρωση), $L_c [L]$ είναι το χαρακτηριστικό μήκος αναφοράς (π.χ. μήκος στήλης) και $Pe [-]$ είναι ο αδιάστατος αριθμός Péclet, και αντικαθιστώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$\partial c = c_0 \partial C, \quad \partial x = L_c \partial X$$

$$\frac{1}{\partial t} = \frac{U}{L_c} \frac{1}{\partial T}, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{L_c} \frac{\partial C}{\partial X}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{c_o}{L_c^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

στην εξίσωση μεταγωγής-διασποράς προκύπτει η αδιάστατη εξίσωση μεταγωγής-διασποράς:

$$\begin{aligned} R \frac{U c_o}{L_c} \frac{\partial C}{\partial T} &= - \frac{U c_p}{L_c} \frac{\partial C}{\partial X} + D_x \frac{c_o}{L_c^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \\ \Rightarrow R \frac{\partial C}{\partial T} &= - \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Παράδειγμα 6.1

Να αναπτυχθεί η μονοδιάστατη εξίσωση μεταφοράς μια προσροφόμενης διαλυμένης στην υγρή φάση ραδιενεργούς ουσίας μέσα σε ένα ομοιογενές πορώδες μέσο. Να αρχίσετε με ένα ισοζύγιο μάζας για ένα αντιπροσωπευτικό στοιχειώδη όγκο.

Λύση:

Με βάση το Σχήμα 6.1, το ισοζύγιο μάζας σε χρόνο Δt είναι:

$$[\text{Συσσώρευση μάζας}] = [\text{Εισροή}] - [\text{Εκροή}] + [\text{Παραγωγή}] - [\text{Εξαφάνιση}]$$

όπου:

Συσσώρευση (accumulation): $nV\Delta c$

Εισροή (in): $Qc\Delta t + J_x A \Delta t$

Εκροή (out): $Q(c + \Delta c)\Delta t + J_{x+\Delta x} A \Delta t$

Πηγή - παραγωγή (source): 0

Εξαφάνιση (sink): $V\rho_b \Delta c^* + \lambda nVc\Delta t + \lambda V\rho_b c^* \Delta t$

$$\begin{aligned} \Rightarrow nV\Delta c &= [Qc\Delta t + J_x A \Delta t] - [Q(c + \Delta c)\Delta t + J_{x+\Delta x} A \Delta t] \\ &+ 0 - [V\rho_b \Delta c^* + \lambda nV\Delta t(nc + \rho_b c^*)] \end{aligned}$$

διαιρώντας με το $nV\Delta t$ προκύπτει:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} &= \frac{Q}{nV} c + \frac{A}{V} \frac{J_x}{n} - \frac{Q}{nV} \left(c + \frac{\Delta c}{\Delta x} \Delta x \right) - \frac{J_{x+\Delta x}}{n} \frac{A}{V} - \frac{\rho_b}{n} \frac{\Delta c^*}{\Delta t} - \lambda \left(c + \frac{\rho_b}{n} c^* \right) \\ \Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\Delta c^*}{\Delta t} &= - \underbrace{\frac{Q}{nV} \Delta x \frac{\Delta c}{\Delta x}}_{\frac{q}{n} = U} + \frac{A}{nV} (J_x - J_{x+\Delta x}) - \lambda \left(c + \frac{\rho_b}{n} c^* \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta c}{\Delta t} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\Delta c^*}{\Delta t} = -U \frac{\Delta c}{\Delta x} - \frac{J_{x+\Delta x} - J_x}{n\Delta x} - \lambda \left(c + \frac{\rho_b}{n} c^* \right)$$

Θεωρώντας ότι η παροχή μάζας σε ένα πορώδες μέσο εκφράζεται βάσει του πρώτου νόμου του Fick (Fickian dispersion) με την εξίσωση (6.2) και λαμβάνοντας τα όρια $\Delta x \rightarrow 0$ και $\Delta t \rightarrow 0$, προκύπτει:

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial c^*}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \lambda \left(c + \frac{\rho_b}{n} c^* \right)$$

Θεωρώντας ότι η γραμμική σχέση (6.3) ισχύει, τότε προκύπτει:

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \right) \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda \left(1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \right) c$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό (6.4) για το συντελεστή επιβράδυνσης προκύπτει η επιθυμητή εξίσωση μεταφοράς μάζας σε πορώδη μέσα:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda R c$$

Η παραπάνω σχέση είναι ακριβώς ίδια με την εξίσωση (6.6).

6.2 Θεμελιώδεις παράμετροι στη μεταφορά μάζας

6.2.1 Αριθμός Péclet

Ο αριθμός Péclet, Pe , είναι μια αδιάστατη παράμετρος η οποία ορίζεται από το λόγο μεταφοράς μάζας σε πορώδες μέσο εξαιτίας της διαδικασίας μεταγωγής προς τη διάχυση ή τη διασπορά. Δύο διαφορετικοί ορισμοί του αριθμού Péclet αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Ο πρώτος, Pe , χαρακτηρίζει τη διαμήκη υδροδυναμική διασπορά σε ένα πορώδες μέσο, και είναι ένα μέτρο του λόγου μεταφοράς μάζας σε πορώδες μέσο εξαιτίας της διαδικασίας μεταγωγής ως προς τη διασπορά (advection to dispersion):

$$Pe = \frac{UL_c}{D_L} \quad (6.9)$$

Ο δεύτερος, Pe_p , χαρακτηρίζει τη μοριακή διάχυση σε στερεό κόκκο ή σε συσσωμάτωμα στερεών κόκκων (πληρωτικό υλικό στήλης), και είναι ένα μέτρο του λόγου μεταφοράς μάζας σε πορώδες μέσο εξαιτίας της διαδικασίας μεταγωγής ως προς τη διάχυση (advection to diffusion):

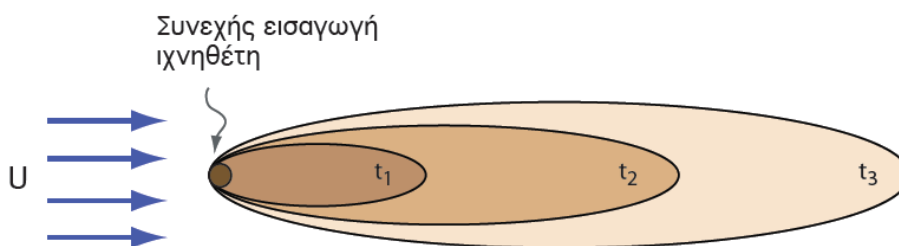
$$Pe_p = \frac{Ud}{\mathcal{D}} \quad (6.10)$$

όπου d [L] είναι η διάμετρος των κόκκων ή των συσσωματωμάτων και $\mathcal{D}$ είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης.

6.2.2 Υδροδυναμική διασπορά

Όταν δύο αναμίξιμα υγρά εκτοπίζουν το ένα το άλλο σε ένα πορώδες μέσο, παρατηρείται μικροσκοπική ανάμιξη στη διεπιφάνεια των δύο υγρών, και το μήκος της μεταβατικής ζώνης αυξάνει με την πάροδο του χρόνου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *υδροδυναμική διασπορά* (hydrodynamic dispersion) και προκύπτει εξαιτίας ενός συνδυασμού φυσικοχημικών και μηχανικών διαδικασιών. Η φυσικοχημική διασπορά (physicochemical dispersion) ή μοριακή διάχυση (molecular diffusion) προκαλείται από τυχαίες μοριακές κινήσεις (random molecular motion). Η μοριακή διάχυση είναι ανάλογος της αρνητικής βαθμίδας της συγκέντρωσης, αλλά δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση ροής και την ταχύτητα διήθησης του υγρού. Απεναντίας η *μηχανική διασπορά* (mechanical dispersion) εξαρτάται από την κατεύθυνση ροής και αφορά κινηματικούς και δυναμικούς μηχανισμούς οι οποίοι προκαλούνται από την ανομοιόμορφη ταχύτητα διήθησης στην κλίμακα των πόρων μέσα στο ανομοιόμορφο χώρο των διάκενων του πορώδους μέσου.

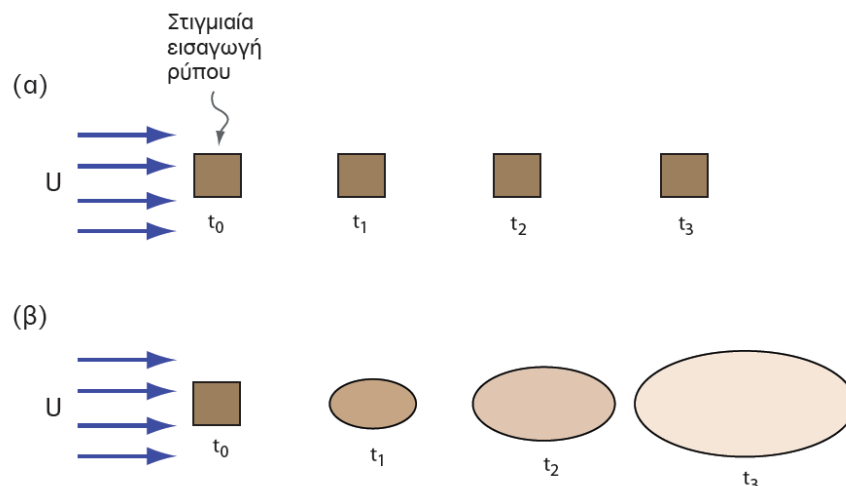
Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται η διασπορά ενός ιχνηθέτη, ο οποίος εισέρχεται από συνεχή, σημειακή πηγή σε κορεσμένο με νερό, ισότροπο και ομοιογενές δισδιάστατο πορώδες μέσο. Παρατηρούμε ότι λόγω της υδροδυναμικής διασποράς, η συγκέντρωση του ιχνηθέτη ελαττώνεται ενώ η επιφάνεια της ζώνης την οποία καλύπτει ο ιχνηθέτης αυξάνει με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 6.2: Σχηματική παράσταση της διεργασίας της μηχανικής διασποράς σε ένα δισδιάστατο πορώδες μέσο. Η συγκέντρωση του ιχνηθέτη παρουσιάζεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογος του χρώματος της επιφάνειας της ζώνης κάλυψης. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ιχνηθέτη ($t_1 < t_2 < t_3$).

Ο συντελεστής διαμήκης διασποράς (longitudinal dispersion), D_L , ορίζει την υδροδυναμική διασπορά στην κύρια κατεύθυνση ροής. Ο συντελεστής εγκάρσιας διασποράς (transverse dispersion), D_T , ορίζει την υδροδυναμική διασπορά εγκάρσια στην κύρια κατεύθυνση ροής. Συνήθως, ο συντελεστής διαμήκης διασποράς είναι μεγαλύτερος του συντελεστή εγκάρσιας διασποράς ($D_L > D_T$). Η εγκάρσια διασπορά μειώνει τη συγκέντρωση παντού πίσω από το μέτωπο μεταγωγής, ενώ η διαμήκης διασπορά μειώνει τη συγκέντρωση μόνο πίσω από το εμπρόσθιο τμήμα της ζώνης ρύπανσης.

Στο Σχήμα 6.3 γίνεται σύγκριση εξάπλωσης μιας ζώνης ρύπανσης από στιγμιαία εισαγωγή ρύπου σε δισδιάστατο υδροφόρο όπου η μεταφορά μάζας προκαλείται (α) μόνο από τη διαδικασία μεταγωγής και (β) με συνδυασμό των διαδικασιών μεταγωγής και υδροδυναμικής διασποράς. Για την περίπτωση μεταφοράς μάζας εξαιτίας μόνο της διαδικασίας μεταγωγής το μέγεθος της ζώνης ρύπανσης παραμένει αμετάβλητο, όπως επίσης αμετάβλητη παραμένει και η συγκέντρωση του ρύπου. Στην περίπτωση όπου η μεταφορά μάζας εξαρτάται από τις διαδικασίες μεταγωγής και υδροδυναμικής διασποράς το μέγεθος της ζώνης ρύπανσης μεγαλώνει και η συγκέντρωση του ρύπου ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου.



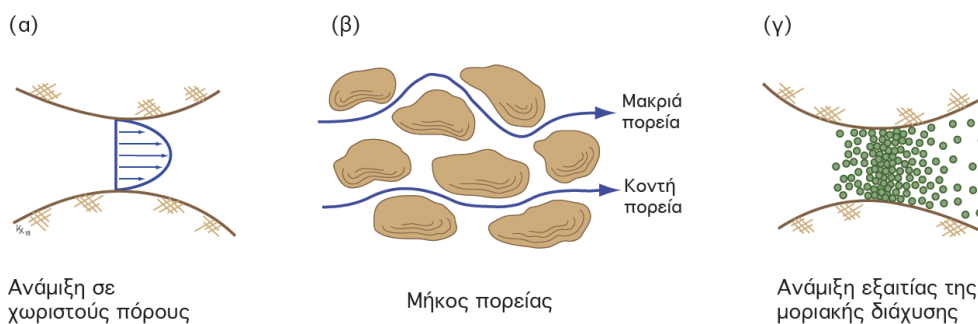
Σχήμα 6.3: Μεταφορά ρύπου με στιγμιαία εισαγωγή σε δισδιάστατο υδροφορέα με: (α) μόνο μεταγωγή και (β) μεταγωγή και υδροδυναμική διασπορά. Η συγκέντρωση του ρύπου παρουσιάζεται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογος του χρώματος της ζώνης κάλυψης. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ρύπου ($t_0 < t_1 < t_2 < t_3$).

Για μικρές ταχύτητες διήθησης, οι συντελεστές της διαμήκης και εγκάρσιας διασποράς είναι περίπου ίσοι με τη μοριακή διάχυση. Η μοριακή διάχυση επηρεάζει την υδροδυναμική διασπορά σε χαμηλές ταχύτητες διήθησης. Επομένως, ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς αποτελείται από δύο μέρη:

$$D = \mathcal{D}_e + D_m \quad (6.11)$$

όπου $\mathcal{D}_e$ είναι ο συντελεστής αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης (effective diffusion) και D_m είναι ο συντελεστής μηχανικής διασποράς (mechanical dispersion).

Οι τρεις παράγοντες που συνεισφέρουν στην υδροδυναμική διασπορά απεικονίζονται στο Σχήμα 3.4. Η υδροδυναμική διασπορά εξαιτίας (α) της ανάμιξης σε χωριστούς πόρους, η οποία οφείλεται στο παραβολικό προφίλ της κατανομής ταχύτητας διήθησης στον χώρο των διάκενων και (β) λόγω του διαφορετικού μήκους των διαφόρων πορειών ροής αποτελούν τη μηχανική διασπορά, ενώ (γ) η ανάμιξη εξαιτίας της μοριακής διάχυσης.



Σχήμα 6.4: Απεικόνιση των τριών μηχανισμών-διεργασιών που προκαλούν υδροδυναμική διασπορά σε πορώδη μέσα.

Για ένα τρισδιάστατο, ανισότροπο πορώδες μέσο ο συντελεστής της υδροδυναμικής διασποράς είναι ένας συμμετρικός τανυστής με 9 όρους (Bear, 1979):

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

όπου

$$D_{xx} = \alpha_T |\mathbf{U}| + \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_x^2}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e = \frac{\alpha_L U_x^2 + \alpha_T (U_y^2 + U_z^2)}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.13)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_x U_y}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.14)$$

$$D_{xz} = D_{zx} = \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_x U_z}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.15)$$

$$D_{yy} = \alpha_T |\mathbf{U}| + \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_y^2}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e = \frac{\alpha_L U_y^2 + \alpha_T (U_x^2 + U_z^2)}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.16)$$

$$D_{yz} = D_{zy} = \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_y U_z}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.17)$$

$$D_{zz} = \alpha_T |\mathbf{U}| + \frac{(\alpha_L - \alpha_T) U_z^2}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e = \frac{\alpha_L U_z^2 + \alpha_T (U_x^2 + U_y^2)}{|\mathbf{U}|} + \mathcal{D}_e \quad (6.18)$$

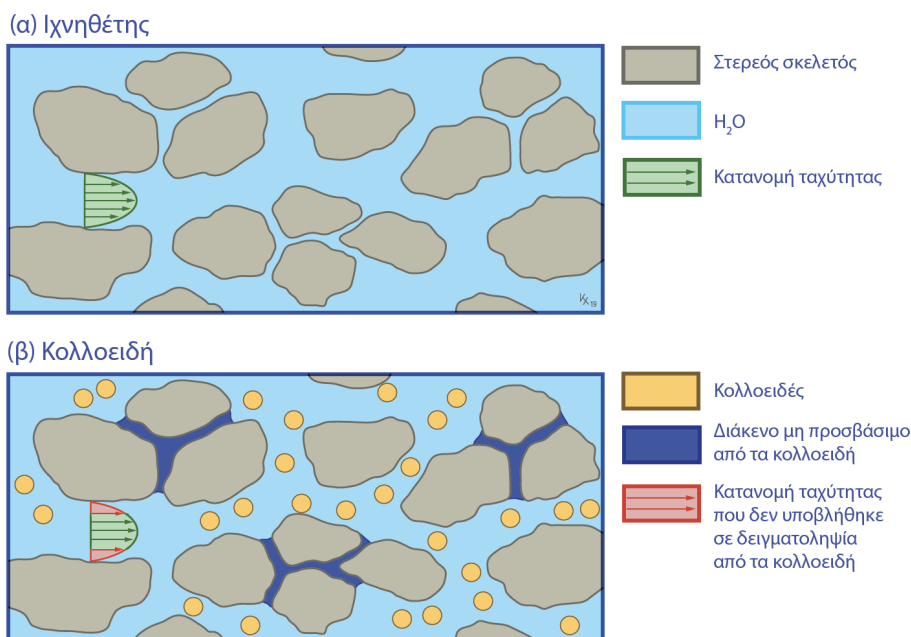
$$|\mathbf{U}| = (U_x^2 + U_y^2 + U_z^2)^{1/2} \quad (6.19)$$

α_L [L] είναι η διαμήκης τάση διασποράς, α_T [L] είναι η εγκάρσια τάση διασποράς και $\mathbf{U}=(U_x, U_y, U_z)^T$ είναι το τρισδιάστατο διάνυσμα της ενδοπορώδους ταχύτητας. Επομένως χρειάζονται μόνο 6 διαφορετικοί όροι για να περιγράψουν πλήρως το συντελεστή της υδροδυναμικής διασποράς σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο.

Η τάση διασποράς για ένα διαλυμένο στο νερό ρύπο (μοριακό μέγεθος) θεωρείται ότι είναι ιδιότητα του πορώδους μέσου (Bear, 1979). Βέβαια η θεωρία αυτή δεν ισχύει για ένα αιωρούμενο στο νερό σωματίδιο. Η πειραματική εργασία των Chrysikopoulos and Katzourakis (2015) έδειξε ότι η τάση διασποράς ενός αιωρούμενου σωματιδίου, σε αντίθεση με ρύπους μοριακού μεγέθους, εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου. Πραγματοποιήθηκαν 48 πειράματα μεταφοράς κολλοειδών με εύρος διαμέτρου (d_p [L]) $28 < d_p < 5500$ nm, σε στήλες με μήκος 15 και 30 cm, με πληρωτικό υλικό γυάλινες σφαίρες, κάτω από χημικά δυσμενείς συνθήκες απόθεσης κολλοειδών ($pH > 7$ και $I_s < 1$ mM). Από τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχτηκαν βρέθηκε η παρακάτω εμπειρική σχέση για την τάση διασποράς, συναρτήσει του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων:

$$\alpha_L [\text{cm}] = 0,29 + 5,34 \times 10^{-5} d_p [\text{nm}] \quad (6.20)$$

όπου η διάμετρος πρέπει να έχει μονάδες [nm] και η τάση διασποράς δίνεται σε μονάδες [cm]. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5, η τάση διασποράς για τα κολλοειδή είναι μεγαλύτερη από κάποιο ιχνηθέτη (μοριακού μεγέθους) διότι τα κολλοειδή δεν είναι προσβάσιμα σε όλο τον όγκο των διακένων του πορώδους μέσου και συγχρόνως λόγω πεπερασμένου μεγέθους τα κολλοειδή ή άλλα αιωρούμενα σωματίδια δεν μπορούν να επιλέξουν τα άκρα (περιοχή μικρών ταχυτήτων) του παραβολικού προφίλ του φάσματος ταχύτητας.



Σχήμα 6.5: Σχηματική απεικόνιση μεταφοράς (α) ενός ιχνηθέτη (συντηρητική διαλυμένη στο νερό ουσία μοριακού μεγέθους) και (β) κολλοειδών σε κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο. Ο ιχνηθέτης μπορεί να επιλέξει ολόκληρο το παραβολικό προφίλ του φάσματος ταχύτητας (πράσινη περιοχή). Τα κολλοειδή δεν υποβάλλουν σε δειγματοληψία το κολοβωμένο τμήμα του παραβολικού προφίλ ταχύτητας (κόκκινη περιοχή). Επίσης, τα κολλοειδή δεν εισέρχονται σε χώρους πόρων με άνοιγμα μικρότερο από τη διάμετρο των κολλοειδών, d_p , πράγμα που ουσιαστικά οδηγεί σε μείωση του όγκου του πορώδους (κενού χώρου) που είναι προσβάσιμος από τα κολλοειδή (μείωση του αποτελεσματικού πορώδους). Όμως το υγρό έχει συνεχή πρόσβαση σε όλα τα διακένων του πορώδους μέσου.

Για την περίπτωση όπου η κύρια κατεύθυνση της μέσης ενδοπορώδους ταχύτητας τυγχάνει να συμπίπτει με τον άξονα του συστήματος των συντεταγμένων, τότε $D_{xy}=D_{yx}=D_{xz}=D_{zx}=D_{yz}=D_{zy}=0$. Έτσι ο συντελεστής της υδροδυναμικής διασποράς απλοποιείται σε ένα διαγώνιο τανυστή (Bear, 1979):

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

όπου D_{xx} , D_{yy} και D_{zz} δίνονται από τις εξισώσεις (6.13), (6.16) και (6.18), αντίστοιχα.

Η μηχανική διασπορά είναι ανάλογος της μέσης ενδοπορώδους ταχύτητας ($D_m \propto U$). Για ένα τρισδιάστατο, ανισότροπο πορώδες μέσο, όπου η κύρια κατεύθυνση της μέσης ενδοπορώδους ταχύτητας τυγχάνει να συμπίπτει με τον άξονα του συστήματος των συντεταγμένων, ο τανυστής της μηχανικής διασποράς είναι (Bear, 1979):

$$\mathbf{D}_m = \mathbf{A}U = \begin{pmatrix} \alpha_L U & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_T U & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_T U \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

όπου $\mathbf{A}$ είναι ο τανυστής τάσης διασποράς. Επομένως, οι συντελεστές διαμήκης και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς εκφράζονται από τις σχέσεις:

$$D_L = \mathcal{D}_e + \alpha_L U \quad (6.23)$$

$$D_T = \mathcal{D}_e + \alpha_T U \quad (6.24)$$

Ο Schulze-Makuch (2005) συγκέντρωσε πειραματικά δεδομένα από 109 διαφορετικές μελέτες για διαφορετικά γεωλογικά πετρώματα και πρότεινε διάφορες εμπειρικές συσχετίσεις για τον συντελεστή διαμήκης τάσης διασποράς σε συνάρτηση της κλίμακας πεδίου. Οι μαθηματικές εκφράσεις των συσχετίσεων αυτών δίνονται στον Πίνακα 6.1 και παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 6.6. Αργότερα, οι Chrysikopoulos and Katzourakis (2015) συνέλεξαν πολλά καινούργια δεδομένα από πρόσφατες πειραματικές μελέτες και πρότειναν την παρακάτω βελτιωμένη εμπειρική σχέση για τον για τον συντελεστή διαμήκης τάσης διασποράς σε συνάρτηση της κλίμακας πεδίου:

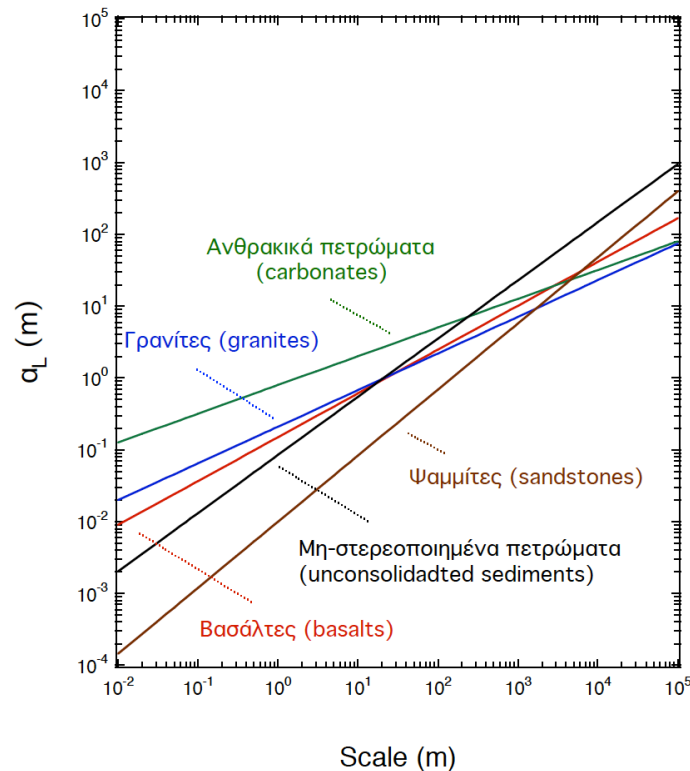
$$\alpha_L = 0,039 L^{0,91} \quad (6.25)$$

όπου το L (m) είναι η κλίμακα του πεδίου (μήκος του πορώδους μέσου)

Πίνακας 6.1: Εμπειρικές συσχετίσεις του συντελεστή διαμήκης τάσης διασποράς για διάφορα πετρώματα[†]

Πέτρωμα	Εμπειρική συσχέτιση
Μη-στερεοποιημένα πετρώματα (unconsolidated sediments)	$\alpha_L = 0,085(L)^{0,81}$
Ψαμμίτες (sandstones)	$\alpha_L = 0,01(L)^{0,92}$
Ανθρακικά πετρώματα (carbonates)	$\alpha_L = 0,80(L)^{0,40}$
Βασάλτες (basalts)	$\alpha_L = 0,15(L)^{0,61}$
Γρανίτες (granites)	$\alpha_L = 0,21(L)^{0,51}$

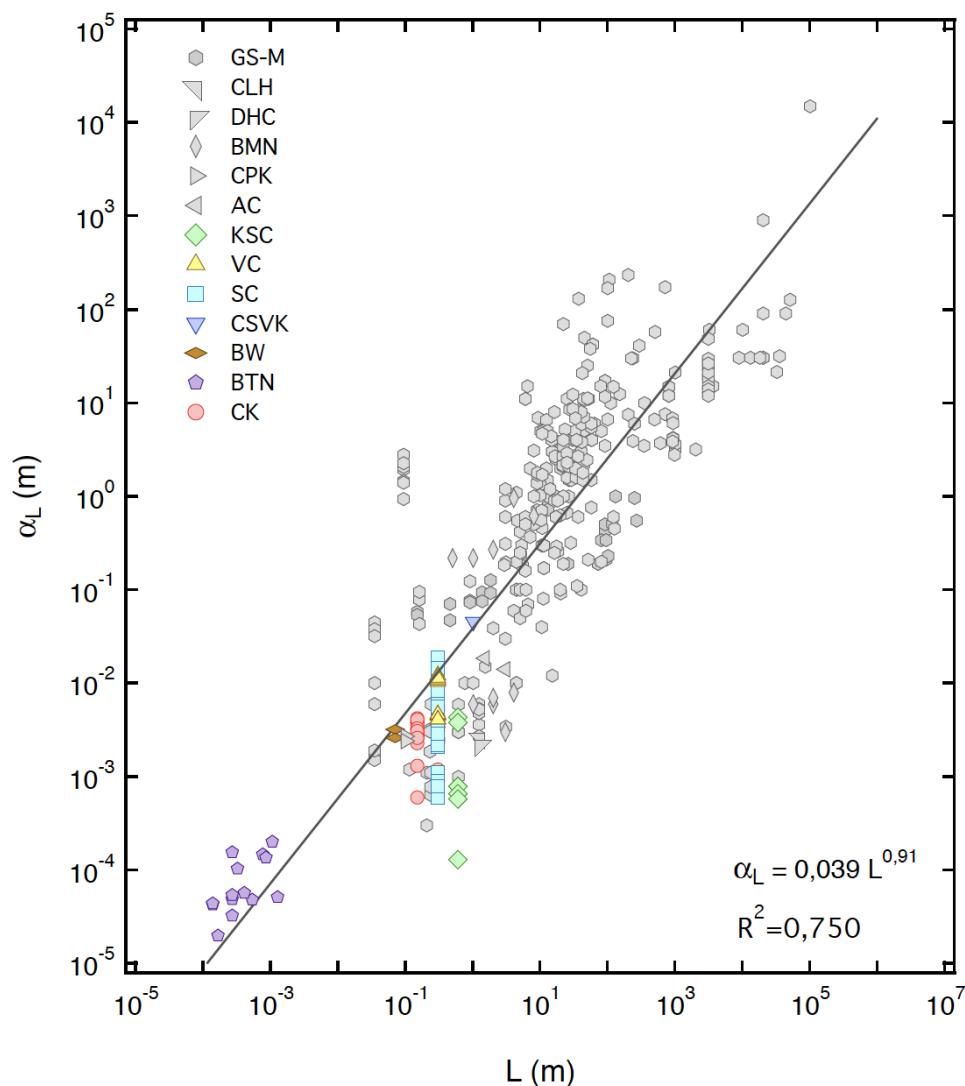
[†]Υιοθετημένο από τον Schulze-Makuch (2005), το L έχει μονάδες [meters].



Σχήμα 6.6: Γραφική παράσταση των εμπειρικών συσχετίσεων Schulze-Makuch (2005) του συντελεστή a_L σε συνάρτηση της κλίμακας πεδίου για διάφορα πετρώματα.

Η εξάρτηση του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς με την κλίμακα του πεδίου έχει αποδειχθεί από τα πειραματικά δεδομένα πολλαπλών εργασιών. Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα για τη διαμήκη τάση διασποράς από διάφορες μελέτες πεδίου που έχουν δημοσιευτεί στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως συγκεντρώθηκαν από τους Chrysikopoulos and Katzourakis (2015). Παρατηρείται ότι ο συντελεστής a_L αυξάνει με τη αύξηση της κλίμακας του πεδίου. Η εξάρτηση του a_L στην κλίμακα του πεδίου αποδίδεται στην ύπαρξη τοπικών ανομοιογενειών του πεδίου.

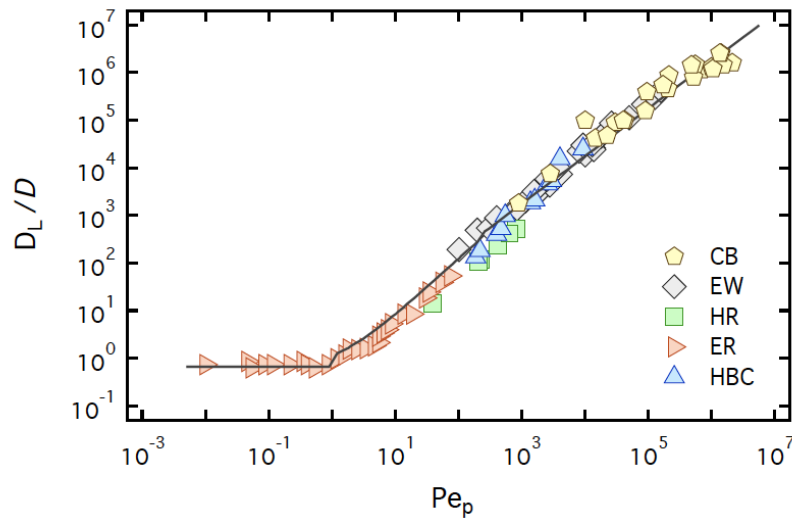
Διάφορες εμπειρικές συσχετίσεις για τους συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς έχουν δημοσιευτεί στην βιβλιογραφία για σταθερής κλίνης ή μη-στερεοποιημένα πορώδη μέσα τα οποία αποτελούνται από ομοιόμορφους κόκκους άμμου. Οι εμπειρικές συσχετίσεις διαμήκους και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς σε συνάρτηση του αδιάστατου αριθμού Pe_p οι οποίες υιοθετούνται συχνά έχουν προταθεί από τους Fried and Combarnous (1971). Οι εμπειρικές συσχετίσεις αυτές είναι βασισμένες σε προσέγγιση πολλαπλών πειραματικών δεδομένων, όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.8 και 6.9, και δίνονται στον Πίνακα 6.2.



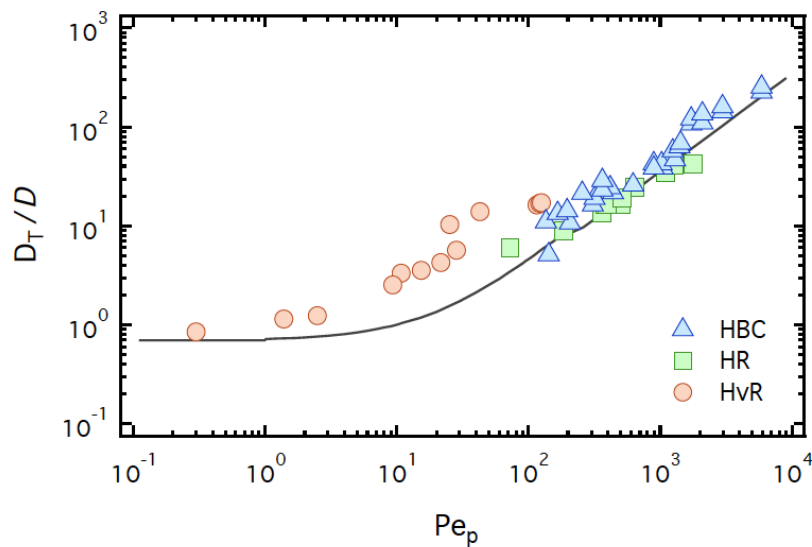
Σχήμα 6.7: Διαμήκης τάσης διασποράς από διάφορες μελέτες στο πεδίο οι οποίες έχουν συγκεντρωθεί από τους: (GS-M) Gelhar, 1986, Gelhar et al., 1992 and Schulze-Makuch, 2005; (CLH) Chrysikopoulos et al., 2000; (DHC) Dela Barre et al., 2002; (BMN) Baumann et al., 2002; (CPK) Chrysikopoulos et al., 2011; (AC) Anders and Chrysikopoulos, 2005; (KSC) Keller et al., 2004; (VC) Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011; (SC) Syngouna and Chrysikopoulos, 2011; (CSVK) Chrysikopoulos et al., 2012; (BW) Baumann and Werth, 2004; (BTN) Baumann et al., 2010; and (CK) Chrysikopoulos and Katzourakis, 2015.

Πίνακας 6.2: Εμπειρικές συσχετίσεις Fried-Combarnous για τους συντελεστές διαμήκης και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς

	Διαμήκης υδροδυναμική διασπορά	Εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά
$Pe_p < 1$	$\frac{D_L}{\mathcal{D}} = 0,67$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}} = 0,7$
$1 < Pe_p < 260$	$\frac{D_L}{\mathcal{D}} = 0,67 + 0,5 (Pe_p)^{1,2}$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}} = 0,7 + 0,025 (Pe_p)^{1,1}$
$260 < Pe_p < 10^5$	$\frac{D_L}{\mathcal{D}} = 0,67 + 1,8 Pe_p$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}} = 0,7 + 0,025 Pe_p$



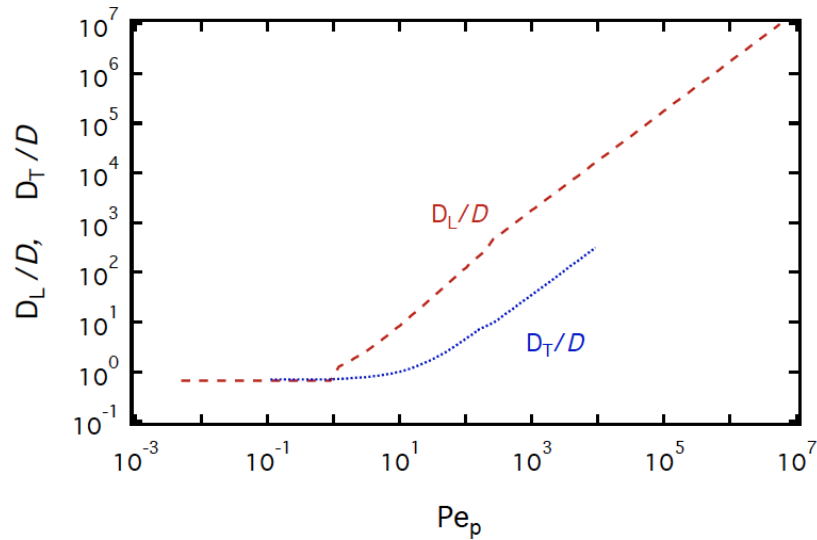
Σχήμα 6.8: Πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η εμπειρική συσχέτιση διαμήκης υδροδυναμικής διασποράς (συμπαγής καμπύλη): (CB) Carberry and Bretton, 1958; (EB) Ebach and White, 1958; (HR) Harleman and Rumer, 1963; (ER) Edwards and Richardson, 1968; και (HBC) Han et al., 1985.



Σχήμα 6.9: Πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και η αντίστοιχη εμπειρική συσχέτιση εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς (συμπαγής καμπύλη): (HR) Harleman and Rumer, 1963; (HvR) Hassinger and von Rosenberg, 1968; και (HBC) Han et al., 1985.

Από το Σχήμα 6.10 φαίνεται ότι και οι δύο συντελεστές διασποράς έχουν παρόμοια συμπεριφορά σε συνάρτηση του αριθμού Pe_p . Για συνθήκες όπου $Pe_p < 1$ επικρατεί μοριακή διάχυση, για $1 < Pe_p < 260$ επικρατεί μηχανική διασπορά και για $260 < Pe_p < 10^5$ η συνεισφορά του συντελεστή μοριακής διάχυσης είναι αμελητέα και συχνά δεν υπολογίζεται (Bear, 1972; Roberts et al., 1987). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για συνθήκες όπου επικρατεί μοριακή διάχυση ($Pe_p < 1$) η διαμήκη υδροδυναμική διασπορά ($D_L/D = 0,67$) δεν ισοδυναμεί με την εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά ($D_T/D = 0,7$) γιατί η τιμή του συντελεστή αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης, $D_e = D/\tau$, ή

αντίστοιχα η τιμή του δαιδαλώδους των πόρων, είναι διαφορετική στις δύο κύριες κατευθύνσεις.



Σχήμα 6.10: Σύγκριση των εμπειρικών συσχετίσεων διαμήκουσ και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς των Fried and Combarnous (1971) σε συνάρτηση του αδιάστατου αριθμού Pe_p .

Ο Delgado (2007) συγκέντρωσε μια εξαντλητική συλλογή δεδομένων υδροδυναμικής διασποράς, αποτελούμενη από περισσότερες των πεντακοσίων τιμών και δημοσίευσε ένα σετ βελτιωμένων εμπειρικών συσχετίσεων για τους συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς. Οι βελτιωμένοι συντελεστές δίνονται στον Πίνακα 6.3. Επίσης οι Rolle et al., (2012) βασιζόμενοι στην θεωρητική δουλειά των Bear and Bachmat (1967) και την πειραματική εργασία των Chiogna et al. (2010) δημοσίευσαν την έξης εμπειρική συσχέτιση για το συντελεστή εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς:

$$D_T = \mathcal{D}_e + \mathcal{D} \left[\frac{(Pe_p)^2}{Pe_p + 2 + 4\delta^2} \right]^\beta \quad (6.26)$$

όπου $\delta = d/R_h$ [-], d [L] είναι η διάμετρος των κόκκων ή των συσσωματωμάτων, R_h [L] είναι η υδραυλική ακτίνα και ο πάνω δείκτης β [-] είναι μία εμπειρική παράμετρος. Στον Πίνακα 6.4 δίνονται αντιπροσωπευτικές τιμές για τις παραμέτρους β και δ .

Πίνακας 6.3: Εμπειρικές συσχετίσεις Delgado για τους συντελεστές διαμήκουσ και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς[†]

Διαμήκουσ υδροδυναμική διασπορά	Εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά
$\frac{D_L}{\mathcal{D}_e} = 1 \quad Pe_p < 0,1$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}_e} = 1 \quad Pe_p < 1$
$\frac{D_L}{\mathcal{D}_e} = \frac{Pe_p^e}{0,8/Pe_p^e + 0,4} \quad 0,1 < Pe_p < 4$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}_e} = 1 + \frac{1}{2,7 \times 10^{-5} Sc + 12/Pe_p^e} \quad \begin{matrix} 1 < Pe_p < 1600 \\ Sc < 550 \end{matrix}$
$\frac{D_L}{\mathcal{D}_e} = \frac{Pe_p^e}{[18(Pe_p^e)^{-1,2} + 2,35(Sc)^{-0,38}]^{0,5}}$	$\frac{D_T}{\mathcal{D}_e} = 1 + \frac{1}{0,017 + 14/Pe_p^e} \quad \begin{matrix} 1 < Pe_p < 1600 \\ Sc \geq 550 \end{matrix}$

$Pe_p > 4$ $Re < 10$	
$\frac{D_L}{D_e} = \frac{Pe_p^e}{25(Sc)^{1,14} / Pe_p^e + 0,5}$ $Pe_p < 10^6$ $Re > 10$	$\frac{D_T}{D_e} = \frac{Pe_p^e}{(0,058Sc + 14) - \Omega}$ $\Omega = (0,058Sc + 2) \exp \left[-500(Sc)^{0,5} / Pe_p^e \right]$ $1600 < Pe_p < 10^6$ $Sc < 550$
$\frac{D_L}{D_e} = \frac{Pe_p^e}{2}$ $Pe_p > 10^6$	$\frac{D_T}{D_e} = \frac{Pe_p^e}{45,9 - 33,9 \times \exp \left[-21 Sc / Pe_p^e \right]}$ $1600 < Pe_p < 10^6$ $Sc \geq 550$
	$\frac{D_T}{D_e} = \frac{Pe_p^e}{12}$ $Pe_p > 10^6$
[†] (α) Pe_p^e είναι μια παραλλαγή του ορισμού του αριθμού Péclet (Pe_p) και είναι συνάρτηση του συντελεστή αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης, (β) Sc (Schmidt number) είναι ο αδιάστατος αριθμός Schmidt και (γ) Re (Reynolds number) είναι ο αδιάστατος αριθμός Reynolds: $Pe_p^e = \frac{Ud}{D_e}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho D}, \quad Re = \frac{\rho Ud}{\mu}$	

Πίνακας 6.4: Τυπικές τιμές των συντελεστών β και δ[†]

Πορώδες μέσο	Κλίμακα Darcy		Κλίμακα πόρων	
	β [-]	δ [-]	β [-]	δ [-]
Λεπτόκοκκη άμμος	0,50	7,7	0,58	4,0
Μεσόκοκκη άμμος	0,50	4,7	0,50	4,0
Χοντρόκοκκη άμμος	0,47	6,2	0,45	3,5

[†]Πηγή: Rolle et al. (2012)

Οι γενικευμένες εμπειρικές συσχετίσεις των συντελεστών υδροδυναμικής διασποράς θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή γιατί διάφορες πειραματικές μελέτες σε στήλες σταθερής κλίνης έχουν δείξει ότι για σταθερό αριθμό Pe_p , οι συντελεστές D_L και D_T αυξάνονται όσο αυξάνεται το μέγεθος των γυάλινων σφαιριδίων που αποτελούν το πληρωτικό υλικό (Pozzi and Blackwell, 1963; Hassinger and von Rosenberg, 1968). Επίσης, ο συντελεστής D_L αυξάνει ενώ ο συντελεστής D_T είναι λιγότερο ευαίσθητος στην αύξηση του εύρους της κατανομής των σφαιριδίων κρατώντας σταθερά τη μέση τιμή της διαμέτρου των σφαιριδίων και σταθερό τον αδιάστατο αριθμό Pe_p (Han et al., 1985).

6.2.3 Συντελεστής επιβράδυνσης (retardation factor)

Ο συντελεστής επιβράδυνσης αντιπροσωπεύει το λόγο της ενδοπορώδους ταχύτητας, U , ως προς την ταχύτητα της διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση, U_c :

$$R = \frac{U}{U_c} \quad (6.27)$$

Επομένως, ο συντελεστής επιβράδυνσης έχει τιμή μεγαλύτερη ή ίση με τη μονάδα ($R \geq 1$). Σε φυσικά πορώδη μέσα ο συντελεστής επιβράδυνσης δεν είναι μια σταθερά

αλλά μια χωρικά μεταβαλλόμενη συνάρτηση, $R=f(x)$ (Chrysikopoulos et al., 1990, 1992) ή ακόμη και μια χώρο-χρονικά μεταβαλλόμενη συνάρτηση $R=f(x,t)$.

Η εξίσωση που περιγράφει το συντελεστή επιβράδυνσης εξαρτάται από την αντιπροσωπευτική ισοθερμική προσρόφηση. Για την περίπτωση γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης, η μερική διαφορική εξίσωση που περιγράφει τη μεταφορά μάζας σε μονοδιάστατο πορώδες μέσο τροποποιείται ως εξής:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial c^*}{\partial t} &= -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ c^* &= K_d c \Rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial t} = K_d \frac{\partial c}{\partial t} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \right) \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

και ορίζουμε τη σχέση στην παρένθεση ως τον αντίστοιχο συντελεστή επιβράδυνσης:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d$$

Για την περίπτωση γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich η αντιπροσωπευτική μερική διαφορική εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$c^* = K_f c^m \Rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial t} = K_f m c^{m-1} \frac{\partial c}{\partial t}$$

επομένως

$$\left(1 + \frac{\rho_b K_f m c^{m-1}}{n} \right) \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

και ο συντελεστής επιβράδυνσης δίνεται από τη σχέση:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_f m c^{m-1}$$

Για την περίπτωση γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir η μερική διαφορική εξίσωση τροποποιείται ως εξής:

$$c^* = \frac{Q^\circ a_1 c}{1 + a_1 c} \Rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial t} = \left[\frac{Q^\circ a_1}{1 + a_1 c} - \frac{Q^\circ a_1^2 c}{(1 + a_1 c)^2} \right] \frac{\partial c}{\partial t}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c^*}{\partial t} = \left[\frac{Q^\circ a_1}{(1 + a_1 c)^2} \right] \frac{\partial c}{\partial t}$$

επομένως

$$\left[1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{Q^\circ a_1}{(1+a_1 c)^2} \right] \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

και ο συντελεστής επιβράδυνσης ορίζεται ως εξής:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{Q^\circ a_1}{(1+a_1 c)^2}$$

Οι μαθηματικοί τύποι των συντελεστών επιβράδυνσης για τις τρεις διαφορετικές τυπικές ισοθερμικές που περιεγράφηκαν παραπάνω παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7: Αναλυτικές εξισώσεις του συντελεστή R για διάφορες ισοθερμικές προσρόφησης και μονοδιάστατη μεταφορά μάζας

Ισοθερμική	Συντελεστής επιβράδυνσης
Γραμμική ισοθερμική (linear isotherm)	$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d$
Ισοθερμική τύπου Freundlich (Freundlich isotherm)	$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_f m c^{m-1}$
Ισοθερμική τύπου Langmuir (Langmuir isotherm)	$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{Q^\circ a_1}{(1+a_1 c)^2}$

Παράδειγμα 6.2

Να υπολογιστεί η ταχύτητα μιας ουσίας, U_c , σε σχέση με την ενδοπορώδη ταχύτητα του νερού, U , σε μια κλίνη με πορώδες $n=0,2$. Η διαλυμένη ουσία ακολουθεί μια γραμμική ισοθερμική προσρόφηση με συντελεστή κατανομής $K_d=8 \text{ mL/g}$. Η πυκνότητα των στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό της κλίνης είναι $\rho_b=1,82 \text{ g/cm}^3$.

Λύση:

Ο συντελεστής επιβράδυνσης ορίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{U}{U_c} = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \\
 \Rightarrow \frac{U}{U_c} &= 1 + \frac{1,82 \text{ g/cm}^3}{0,2} \left(8 \frac{\text{mL}}{\text{g}} \right) \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mL}} \right) \\
 \Rightarrow \frac{U}{U_c} &= 72,8 \\
 \Rightarrow U_c &= 0,0137 U \quad \bullet
 \end{aligned}$$

6.3 Οριακές συνθήκες για μονοδιάστατα συστήματα

Για να εξαχθεί μια μοναδική (unique) λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης μεταγωγής-διασποράς (advection-dispersion) είναι απαραίτητο να οριστούν οι αρμόζουσες αρχικές και οριακές συνθήκες. Οι αρχικές συνθήκες ορίζουν την κατάσταση του πορώδους μέσου υπό μελέτη στον αρχικό χρόνο ($t=0$). Οι οριακές συνθήκες περιγράφουν την επίδραση του περιβάλλοντος στο πορώδες μέσο. Όταν οι οριακές συνθήκες οριστούν, τότε το εξωτερικό περιβάλλον του πορώδους μέσου μπορεί να αγνοηθεί πλήρως.

Οι οριακές συνθήκες οι οποίες χρησιμοποιούνται σε διάφορα συστήματα μεταφορά μάζας σε πορώδη μέσα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: (α) Τύπος-I ή σταθερή συγκέντρωση (first type ή Dirichlet), (β) Τύπος-II ή σταθερή κλίση (second type ή Neuman) και (γ) Τύπος-III ή σταθερή ροή μάζας (third type ή Cauchy). Οι πλέον εύχρηστες συνθήκες για το ανάντη όριο (upper boundary) μονοδιάστατων πορωδών μέσων δίνονται στον Πίνακα 6.5 και για το κατόντη όριο στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Ορισμένες ανάντη οριακές συνθήκες για μονοδιάστατα συστήματα.

Συνθήκη	Μαθηματική έκφραση
(1) Σταθερή συγκέντρωση (constant concentration)	$c(0,t) = c_0$
(2) Βηματική διαταραχή με σταθερή συγκέντρωση (pulse-type loading)	$c(0,t) = \begin{cases} c_0 & 0 < t < t_p \\ 0 & t \geq t_p \end{cases}$
(3) Εκθετική φθορά με συγκέντρωση πηγής που τείνει στο μηδέν (exponential decay)	$c(0,t) = c_0 e^{-\lambda t}$
(4) Εκθετική φθορά με συγκέντρωση πηγής που τείνει στο C_a	$c(0,t) = c_a + c_b e^{-\lambda t}$
(5) Σταθερή ροή μάζας με σταθερή συγκέντρωση πηγής (constant flux with constant input concentration)	$-D \frac{\partial c(0,t)}{\partial x} + Uc(0,t) = Uc_0$
(6) Βηματική διαταραχή με σταθερή ροή μάζας (pulse-type loading with constant input flux)	$-D \frac{\partial c(0,t)}{\partial x} + Uc(0,t) = \begin{cases} Uc_0 & 0 < t < t_p \\ 0 & t \geq t_p \end{cases}$

Για τα περισσότερα μονοδιάστατα προβλήματα η κατόντη οριακή συνθήκη έχει τη μορφή σταθερής συγκέντρωσης (μηδενικής συγκέντρωσης για πορώδη ημι-απείρων διαστάσεων) ή σταθερής ροής μάζας (μηδενικής κλίσης). Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι, για την απλούστευση των αναλυτικών λύσεων, συχνά θεωρείται ότι το πορώδες μέσο είναι ημι-απείρων διαστάσεων. Δηλαδή το κατόντη όριο τείνει στο άπειρο. Αυτή η οριακή συνθήκη ημι-απείρων διαστάσεων δεν είναι ρεαλιστική γιατί κάθε πραγματικό πορώδες μέσο έχει καθορισμένες, πεπερασμένες διαστάσεις, αλλά είναι πάρα πολύ χρήσιμη συνθήκη όταν επιθυμητή είναι η εξαγωγή αναλυτικών λύσεων και πρέπει να σημειωθεί ότι οδηγεί σε αποτελέσματα δίχως ουσιαστικό σφάλμα για σχετικά μικρούς χρόνους. Δηλαδή για αρκετά μικρούς χρόνους ώστε η μάζα που μεταφέρεται μέσα στο πορώδες δεν έχει κατορθώσει να φτάσει πλησίον του κατόντη ορίου. Συσσώρευση σφάλματος είναι πιθανή εάν χρησιμοποιηθεί αναλυτική λύση ημι-απείρων διαστάσεων για προσομοιώσεις μεταφοράς μάζας μέσα σε πεπερασμένου μεγέθους πορώδη μέσα.

Πίνακας 6.6: Κατάντη οριακές συνθήκες για μονοδιάστατα συστήματα.

Συνθήκη	Μαθηματική έκφραση
(1) Μηδενική συγκέντρωση για πορώδες ημι-απείρων διαστάσεων (semi-infinite)	$c(\infty, t) = 0$
(2) ημι-απείρων διαστάσεων (semi-infinite)	$\frac{\partial c(\infty, t)}{\partial x} = 0$
(3) πεπερασμένων διαστάσεων (finite length)	$\frac{\partial c(L, t)}{\partial x} = 0$

6.3.1 Επίδραση οριακών συνθηκών και παραμέτρων

Η επίδραση των ανάντη οριακών συνθηκών είναι εμφανής μόνο όταν εφαρμοστούν σε ένα μοντέλο μεταφοράς μάζας. Εδώ εξετάζουμε δύο αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης μεταγωγής-διασποράς που περιγράφει τη μεταφορά μιας διαλυμένης στο νερό οργανικής ουσίας σε μονοδιάστατο, ομοιόμορφο, κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο:

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = -U \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.28)$$

για την αρχική συνθήκη μηδενικής συγκέντρωσης της ουσίας στο πορώδες μέσο:

$$c(x, 0) = 0 \quad (6.29)$$

και για δύο διαφορετικές ανάντη οριακές συνθήκες, ονομαστικά τη συνθήκη σταθερής συγκέντρωσης ή Τύπου I και τη συνθήκη σταθερής ροής μάζας ή Τύπου III:

$$c(0, t) = c_0 \quad (6.30)$$

$$-D \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} + Uc(0, t) = Uc_0 \quad (6.31)$$

και την κατάντη οριακή συνθήκη Τύπου III

$$\frac{\partial c(\infty, t)}{\partial x} = 0 \quad (6.32)$$

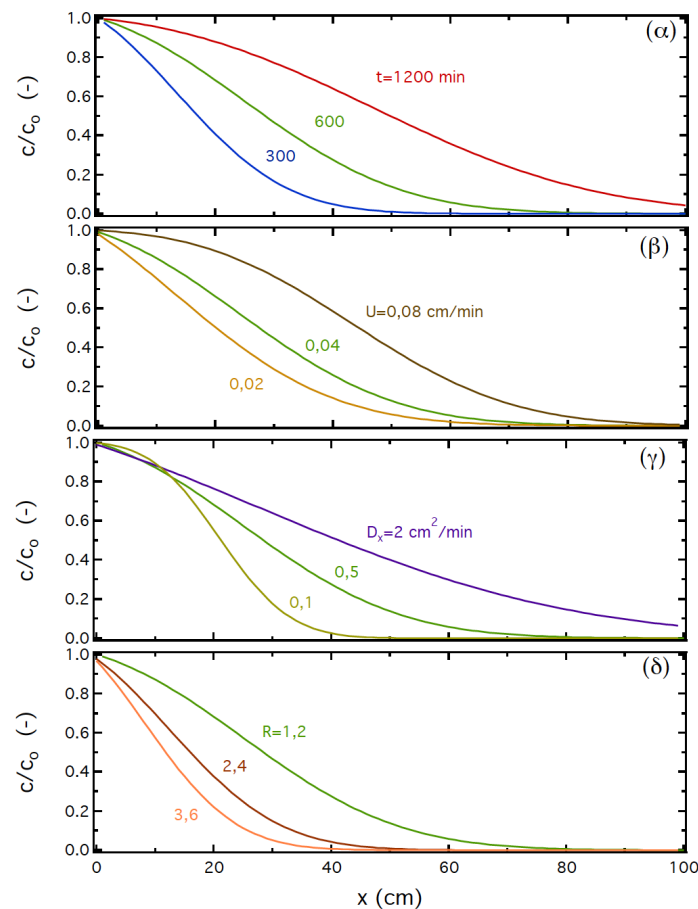
Η λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.28) βάσει των συνθηκών (6.29), (6.30) και (6.32) είναι (Lindstrom et al., 1967, Gershon and Nir, 1969):

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - Ut}{2(D_x Rt)^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left[\frac{Ux}{D_x} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + Ut}{2(D_x Rt)^{1/2}} \right] \quad (6.33)$$

Όπου $\operatorname{erfc}(\cdot)$ είναι η συμπληρωματική συνάρτηση σφάλματος. Άλλη μία λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.28) βάσει των συνθηκών (6.29), (6.31) και (6.32) είναι (van Genuchten and Alves, 1982):

$$\frac{c(x,t)}{c_o} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - Ut}{2(D_x Rt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{U^2 t}{\pi D_x R} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(Rx - Ut)^2}{4D_x Rt} \right] - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{Ux}{D_x} + \frac{U^2 t}{D_x R} \right) \exp \left[\frac{Ux}{D_x} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + Ut}{2(D_x Rt)^{1/2}} \right] \quad (6.34)$$

Αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης (6.28) για τις υπόλοιπες ανάντη οριακές συνθήκες του Πίνακα 6.5, καθώς και για πολλές άλλες οριακές συνθήκες, έχουν δημοσιευτεί από τους van Genuchten and Alves (1982).



Σχήμα 6.11: Κατανομή κανονικοποιημένης συγκέντρωσης (C/C_o) κατά μήκος μονοδιάστατου πορώδους μέσου συναρτήσει: (α) του χρόνου, (β) της ενδοπορώδους ταχύτητας, (γ) του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς και (δ) του συντελεστή επιβράδυνσης (εδώ $U=0,04$ cm/min, $D_x=0,5$ cm²/min, $t=600$ min, και $R=1,2$).

Με σκοπό την διερεύνηση του πως οι παράμετροι του μοντέλου μεταφοράς μάζας (6.28) επηρεάζουν την εξέλιξη της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης C/C_o μέσα σε ένα μονοδιάστατο, ομοιόμορφο, κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο, εννέα διαφορετικές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την αναλυτική λύση (6.33) και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.11. Όπως είναι αναμενόμενο, με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση της οργανικής ουσίας μεταφέρεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις κατάντη (βλέπε Σχήμα 6.11α). Όσο μεγαλώνει η ενδοπορώδης ταχύτητα (U) τόσο γρηγορότερα η οργανική ουσία μεταφέρεται μέσα στο πορώδες (βλέπε Σχήμα 6.11β). Η αύξηση του συντελεστή υδροδυναμικής

διασποράς (D_x) οδηγεί σε μεγαλύτερη εξάπλωση της οργανικής ουσίας μέσα στο πορώδες (βλέπε Σχήμα 6.11γ). Όσο μεγαλώνει ο συντελεστής επιβράδυνσης (R) τόσο μικρότερη είναι η απόσταση που μεταφέρεται η οργανική ουσία μέσα στο πορώδες (βλέπε Σχήμα 6.11δ).

6.3.2 Αδιάστατες μεταβλητές

Χρησιμοποιώντας τις αδιάστατες μεταβλητές που δίνονται στην εξίσωση (6.7), οι σχέσεις (6.28)-(6.32) μετατρέπονται σε αδιάστατες εξισώσεις ως εξής:

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = - \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (6.35)$$

$$C(X, 0) = 0 \quad (6.36)$$

$$C(0, T) = 1 \quad (6.37)$$

$$- \frac{1}{Pe} \frac{\partial C(0, T)}{\partial X} + UC(0, T) = 1 \quad (6.38)$$

$$\frac{\partial C(\infty, T)}{\partial X} = 0 \quad (6.39)$$

Η λύση της αδιάστατης μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.35) βάσει των συνθηκών (6.36), (6.37) και (6.39) είναι (Lapidus and Amudson, 1952):

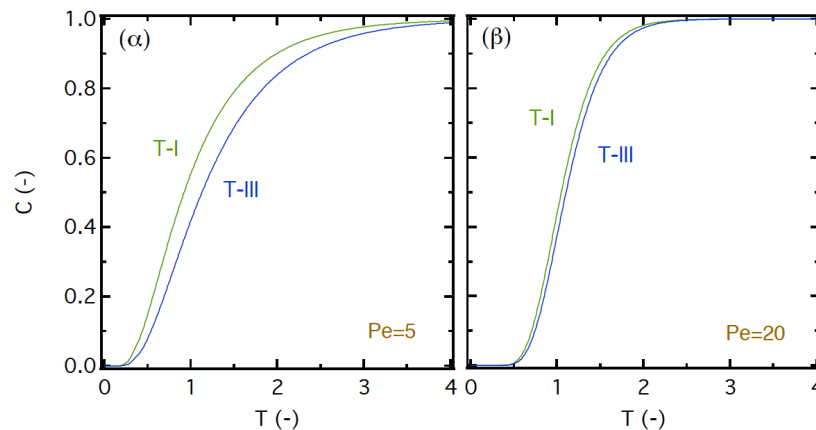
$$C(X, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{Pe}{4RT} \right)^{1/2} (RX - T) \right] + \frac{1}{2} \exp[Pe X] \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{Pe}{4RT} \right)^{1/2} (RX + T) \right] \quad (6.40)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η αδιάστατη μορφή της αναλυτικής λύσης (6.33). Επίσης η λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.33) βάσει των συνθηκών (6.36), (6.37) και (6.39) είναι (Lindstrom et al., 1967; Gershon and Nir, 1969):

$$C(X, T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{Pe}{4RT} \right)^{1/2} (RX - T) \right] + \left(\frac{Pe T}{\pi R} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{Pe(RX - T)^2}{4RT} \right] - \frac{1}{2} \left(1 + Pe X + \frac{Pe T}{R} \right) \exp[Pe X] \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{Pe}{4RT} \right)^{1/2} (RX + T) \right] \quad (6.41)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η αδιάστατη μορφή της αναλυτικής λύσης (6.34)

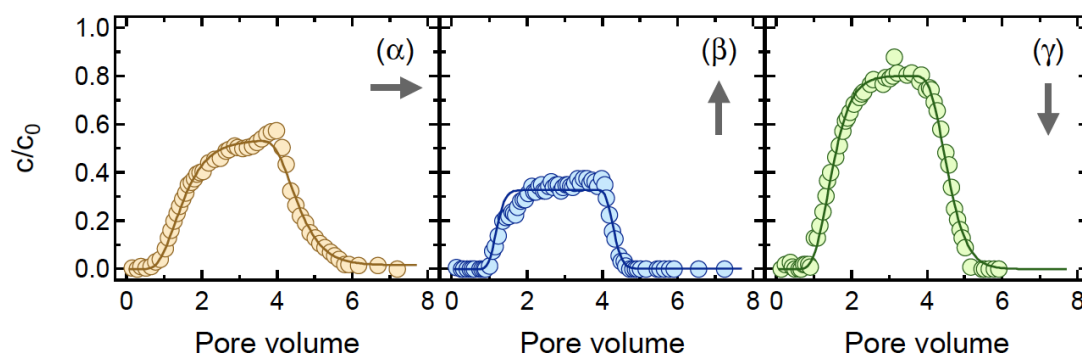
Η συμπεριφορά των δύο αναλυτικών λύσεων (6.40) και (6.41) για δυο διαφορετικές τιμές του αδιάστατου αριθμού Péclet απεικονίζεται στο Σχήμα 6.12. Παρατηρούμε ότι η αδιάστατη συγκέντρωση στο κατώφλι διέλευσης ($X=1$) για μικρό $Pe=5$ διαφέρει στις δυο αναλυτικές λύσεις. Όμως για σχετικά μεγάλο $Pe=20$ οι δυο αναλυτικές λύσεις τείνουν να έχουν την ίδια συμπεριφορά. Δηλαδή όσο μεγαλώνει ο αριθμός Pe , η ενδοπορώδης ταχύτητα υπερσχύει της υδροδυναμικής διασποράς ($D_x \ll U$) και ο πρώτος όρος στην ανάντη οριακή συνθήκη σταθερής ροής μάζας ή Τύπου III (6.31) είναι συγκριτικά ασθενέστερος και κατά συνέπεια η συνθήκη (6.31) τείνει να ταυτιστεί με την ανάντη οριακή συνθήκη σταθερής συγκέντρωσης ή Τύπου I (6.30).



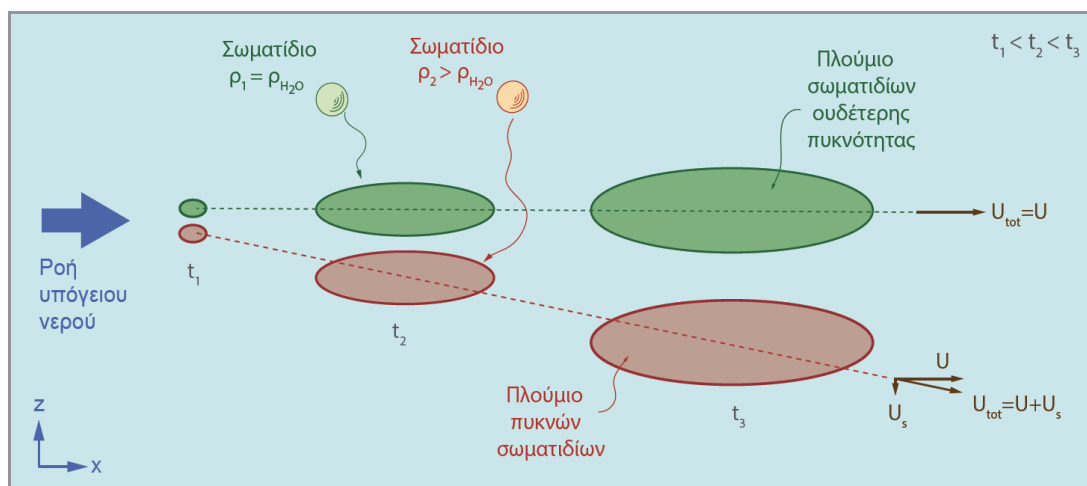
Σχήμα 6.12: Επίδραση των ανάντη οριακών συνθηκών σταθερής συγκέντρωσης ή Τύπου I (T-I, 6.37) και σταθερής ροής μάζας ή Τύπου III (T-III, 6.38) στην αδιάστατη συγκέντρωση στο κατώφλι διέλευσης για: (α) $Pe=5$ και (β) $Pe=20$ (εδώ $\chi=1$ και $R=1,2$).

6.5 Ρόλος της βαρύτητας στη μεταφορά σωματιδίων σε πορώδη μέσα

Η καθίζηση κολλοειδών σωματιδίων από ρευστά αιωρήματα, καθώς και η συγκράτησή κολλοειδών σωματιδίων με διάμετρο $> 2 \mu\text{m}$ σε κοκκώδη πορώδη μέσα επηρεάζεται σημαντικά από την βαρύτητα. Επίσης η ερευνητική μελέτη των Chrysikopoulos and Syngouna (2014) έδειξε ότι η μεταφορά αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων εξαρτάται από την κατεύθυνση ροής εξαιτίας της επίδρασης της βαρύτητας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.14 η συγκέντρωση κολλοειδών στην έξοδο μιας στήλης με πληρωτικό υλικό είναι μικρότερη όταν η κατεύθυνση ροής είναι κάθετη προς τα επάνω συγκριτικά με οριζόντια ροή (σύγκρινε Σχήματα 6.14 (α) και (β)). Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει όταν η κατεύθυνση ροής είναι κάθετη προς τα κάτω. Δηλαδή, η συγκέντρωση κολλοειδών στην έξοδο μιας στήλης με πληρωτικό υλικό είναι μεγαλύτερη όταν η κατεύθυνση ροής είναι κάθετη προς τα κάτω συγκριτικά με οριζόντια ροή (σύγκρινε Σχήματα 6.14 (α) και (γ)). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός εναπόθεσης σωματιδίων είναι μεγαλύτερος για την ανοδική ροή παρά για την καθοδική ροή, υποδηλώνοντας ότι η βαρύτητα είναι μια σημαντική ωθούσα δύναμη για την εναπόθεση κολλοειδών. Βάσει της παραπάνω μελέτης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.15, είναι αναμενόμενο ότι ένα πλούμιο (ζώνη κάλυψης) με πυκνά αιωρούμενα σωματίδια να κινείται διαφορετικά σε ένα κορεσμένο υδροφορέα από ένα άλλο πλούμιο με αιωρούμενα σωματίδια ουδέτερης πυκνότητας. Το πλούμιο με τα πυκνά σωματίδια αναμένεται να ακολουθήσει εξαιτίας της βαρύτητας μια πορεία με καθοδική κλίση, ενώ το πλούμιο με σωματίδια ουδέτερης πυκνότητας θα ακολουθήσει μια οριζόντια πορεία. Τα μέγεθος των πλουμίων μεγαλώνει με την πάροδο του χρόνου διότι η ζώνη κάλυψης αυξάνει εξαιτίας της υδροδυναμικής διασποράς.



Σχήμα 6.14: Πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) και προσομοιωμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) για μεταφορά αργίλου (καολινίτη) σε στήλη με πληρωτικό υλικό γυάλινα σφαιρίδια και κατεύθυνση ροής: (α) οριζόντια, (β) κάθετη προς τα πάνω και (γ) κάθετη προς τα κάτω (Chrysikopoulos and Syngouna, 2014). Και στις τρεις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η ίδια σταθερή παροχή $Q=1,5$ mL/min.



Σχήμα 6.15: Κίνηση δύο πλουμιών με διαφορετικά αιωρούμενα σωματίδια σε διαδιάστατο κορεσμένο υδροφόρο. Το πλούμιο των σωματιδίων με ουδέτερη πυκνότητα ($\rho_1 = \rho_{H_2O}$) κινείται οριζόντια και το πλούμιο των πυκνών σωματιδίων ($\rho_2 > \rho_{H_2O}$) κινείται με καθοδική κλίση. Τα πλούμια παρουσιάζονται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές ($t_1 < t_2 < t_3$). Οι τρεις διαφορετικές ταχύτητες είναι: ενδοπορώδης (U), συνολική (U_{tot}) και περιορισμένη (U_s).

Για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων πρέπει αν αναπτυχθεί ένα μοντέλο μεταφοράς κολλοειδών το οποίο να λαμβάνει υπόψη και την βαρύτητα. Επομένως το φαινομενολογικό μοντέλο των Sim and Chrysikopoulos (1995) χρειάζεται να επεκταθεί. Η μεταφορά κολλοειδών σε μονοδιάστατα, κορεσμένα με νερό, ομοιογενή πορώδη μέσα, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της βαρύτητας και θεωρώντας ότι τα κολλοειδή προσκολλώνται στο στερεό σκελετό του πορώδους βάσει κινητικής πρώτης τάξης, καθώς είναι δυνατή και η αποδόμηση πρώτης τάξης (αδρανοποίηση) των αιωρούμενων και προσκολλημένων κολλοειδών με διαφορετικούς ρυθμούς, περιγράφεται από την ακόλουθη μερική διαφορική εξίσωση:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial c^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - U_{\text{tot}} \frac{\partial c}{\partial x} - \lambda c - \lambda^* \frac{\rho_b}{\theta} c^* \quad (6.43)$$

όπου c [M/L^3] είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων στην υδατική φάση κολλοειδών, c^* [M/M] είναι η συγκέντρωση των κολλοειδών που είναι προσκολλημένα στο στερεό σκελετό του πορώδους, ρ_b [M_s/L^3] είναι η πυκνότητα του στερεού σκελετού του πορώδους με μονάδες (μάζα στερεών ανά συνολικό όγκο), θ [-] είναι το πορώδες (όγκος κενών ανά συνολικό όγκο), D [L^2/t] είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, λ [$1/t$] είναι ο ρυθμός αποδόμησης των αιωρούμενων στην υδατική φάση κολλοειδών, λ^* [$1/t$] είναι ο ρυθμός αποδόμησης των κολλοειδών που είναι προσκολλημένα στο στερεό σκελετό του πορώδους και U_{tot} [L/t] είναι η συνολική (ή αποτελεσματική) ταχύτητα των κολλοειδών σωματιδίων που υπόκεινται σε βαρυτικές δυνάμεις:

$$U_{\text{tot}} = U + U_{s(i)} \quad (6.44)$$

όπου U [L/t] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα, και $U_{s(i)}$ [L/t] είναι η μια τροποποίηση της “ελεύθερης” ταχύτητας καθίζησης η οποία χρησιμοποιείται συχνά σε στάσιμα νερά (Russel et al., 1989) και εφαρμόζεται εδώ σε κοκκώδη πορώδη μέσα με την ακόλουθη εξίσωση και ονομάζεται “περιορισμένη” ταχύτητα:

$$U_{s(i)} = -f_s \frac{(\rho_p - \rho_w) d_p^2}{18\mu_w} g_{(i)} \quad (6.45)$$

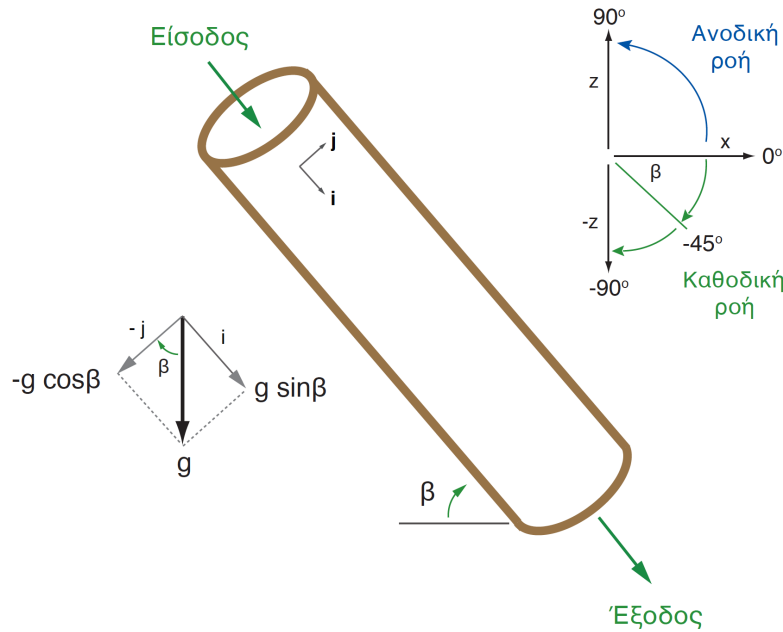
όπου f_s [-] είναι ο διορθωτικός παράγοντας για καθίζηση αιωρούμενων σωματιδίων παρουσία του στερεού σκελετού του πορώδους μέσου, ρ_p [M/L^3] είναι η πυκνότητα των αιωρούμενων σωματιδίων, ρ_w [M/L^3] είναι η πυκνότητα του νερού, μ_w [$M/(L \cdot t)$] είναι το δυναμικό ιξώδες του νερού και $g_{(i)}$ [L/t^2] είναι το διάνυσμα της βαρύτητας κατά μήκος της κατεύθυνσης της ενδοπορώδους ταχύτητας:

$$g_{(i)} = g \sin \beta \quad (6.46)$$

όπου g [M/t^2] είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας, β [$^\circ$] είναι η γωνία της κατεύθυνσης ροής (i-κατεύθυνση) σε σχέση με την οριζόντια κατεύθυνση ($-90^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$, βλέπε Σχήμα 6.16). Ο διορθωτικός παράγοντας f_s εκφράζεται ως εξής (Wang et al., 1995):

$$f_s = \frac{b + 0,67}{b + 0,93 / \varepsilon} \quad (6.47)$$

όπου b [-] ($b \approx 1$) είναι ο λόγος του μέσου ελεύθερου μήκους καθίζησης προς την ακτίνα των κόκκων και ε [-] ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) είναι μια παράμετρος διόρθωσης που λαμβάνει υπόψη την επίδραση της επιφάνειας των κόκκων στην ενδοπορώδη ταχύτητα. Επίσης, ο διορθωτικός παράγοντας $f_s \approx 0,9$ όταν οι κόκκοι που αποτελούν τον στερεό σκελετό του πορώδους μέσου δεν προσθέτουν επιπλέον αντίσταση τριβής, αλλά συμβάλλουν μόνο στην τύρβη (Wan et al., 1995). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μερική διαφορική εξίσωση (6.40) είναι ουσιαστικά το μοντέλο μεταφοράς κολλοειδών των Sim και Chrysikopoulos (1996), όπου η μόνη διαφορά είναι ότι η ενδοπορώδης ταχύτητα U έχει αντικατασταθεί από το U_{tot} .



Σχήμα 6.16: Σχηματική απεικόνιση μιας στήλης με πληρωτικό υλικό και καθοδική ροή με προσανατολισμό (+i). Τα το διάνυσμα της βαρύτητας κατά μήκος της κατεύθυνσης της ενδοπορώδους ταχύτητας είναι: $g_{(i)} = g \sin \beta$.

Θεωρώντας ότι ο όρος συσώρευσης των κολλοειδών επάνω στον στερεό σκελετό του πορώδους δίδεται από την παρακάτω αντιστρέψιμη σχέση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial c^*(t, x)}{\partial t} = k_c c(t, x) - k_r \frac{\rho_b}{\theta} c^*(t, x) - \lambda^* \frac{\rho_b}{\theta} c^*(t, x) \quad (6.48)$$

όπου k_c [1/t] είναι ο συντελεστής του ρυθμού προσκόλλησης επάνω στον στερεό σκελετό του πορώδους, και k_r [1/t] είναι ο ρυθμός αποκόλλησης από τον στερεό σκελετό του πορώδους. Επίσης εξετάζουμε τις ακόλουθες συνθήκες:

$$c(0, x) = 0 \quad (6.49)$$

$$-D \frac{\partial c(t, 0)}{\partial x} + U_{\text{tot}} c(t, 0) = \begin{cases} U_{\text{tot}} c_0 & 0 < t \leq t_p \\ 0 & t > t_p \end{cases} \quad (6.50)$$

$$\frac{\partial c(t, \infty)}{\partial x} = 0 \quad (6.51)$$

όπου c_0 [M/L³] είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην υδατική φάση κολλοειδών στην πηγή και t_p [t] είναι η χρονική περίοδος της πηγής (broad pulse duration). Η συνθήκη (6.46) υποδηλώνει ότι αρχικά η συγκέντρωση των σωματιδίων στο μονοδιάστατο πορώδες μέσο είναι μηδενική. Η οριακή συνθήκη (6.47) είναι μια τυπική συνθήκη παρατεταμένης παλμικής διαταραχής (broad pulse) σταθερής ροής μάζας (constant flux) και περιγράφει μια ασυνέχεια της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στην είσοδο του πορώδους μέσου (Chrysikopoulos et al., 1990). Η κατάντη οριακή συνθήκη (6.48) περιγράφει την

ύπαρξη διατήρησης συνέχειας της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στο κατάντη όριο του ημι-άπειρου πορώδους μέσου.

Η λύση των διαφορικών εξισώσεων (6.43) και (6.48) βάσει των συνθηκών (6.49)-(6.51) είναι (Sim και Chrysikopoulos, 1995):

$$c(t,x) = \begin{cases} \Omega(t,x) & 0 < t \leq t_p \\ \Omega(t,x) - \Omega(t-t_p,x) & t > t_p \end{cases} \quad (6.52)$$

όπου

$$\begin{aligned} \Omega(t,x) = & \frac{c_0 U_{tot}}{D^{1/2}} \exp\left[\frac{U_{tot} x}{2D}\right] \left\{ \int_0^t \int_0^\tau \text{He}^{-H\tau} J_0\left[2(B\xi(\tau-\xi))^{1/2}\right] \right. \\ & \times \left\{ \frac{1}{(\pi\xi)^{1/2}} \exp\left[\frac{-x^2}{4D\xi} + \left(H-A-\frac{U_{tot}^2}{4D}\right)\xi\right] - \frac{U_{tot}}{2D^{1/2}} \exp\left[\frac{U_{tot} x}{2D} + (H-A)\xi\right] \right. \\ & \times \text{erfc}\left[\frac{x}{2(D\xi)^{1/2}} + \frac{U_{tot}}{2}\left(\frac{\xi}{D}\right)^{1/2}\right] \left. \right\} d\xi d\tau \\ & + e^{-Ht} \int_0^t J_0\left[2(B\xi(t-\xi))^{1/2}\right] \left\{ \frac{1}{(\pi\xi)^{1/2}} \exp\left[\frac{-x^2}{4D\xi} + \left(H-A-\frac{U_{tot}^2}{4D}\right)\xi\right] \right. \\ & \left. \left. - \frac{U_{tot}}{2D^{1/2}} \exp\left[\frac{U_{tot} x}{2D} + (H-A)\xi\right] \text{erfc}\left[\frac{x}{2(D\xi)^{1/2}} + \frac{U_{tot}}{2}\left(\frac{\xi}{D}\right)^{1/2}\right] \right\} d\xi \right\} \end{aligned} \quad (6.53)$$

όπου

$$A = k_c + \lambda \quad (6.54)$$

$$B = k_c (\lambda^* - H) \quad (6.55)$$

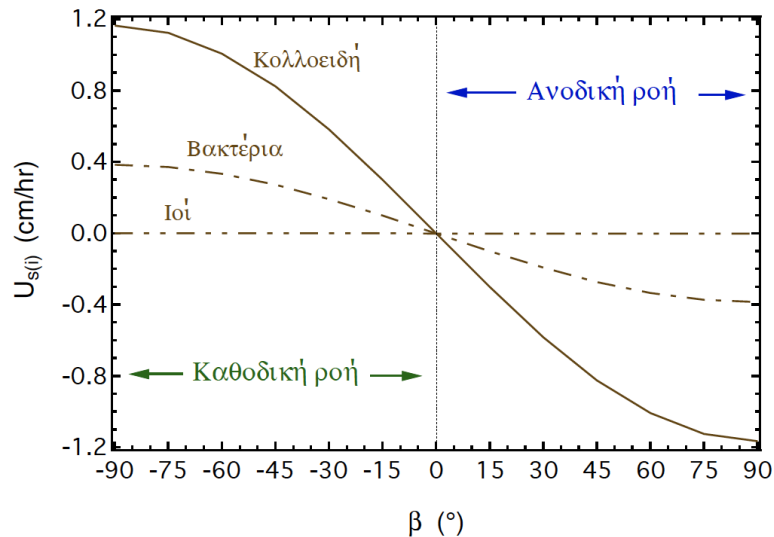
$$H = k_r \quad (6.56)$$

J_0 είναι η συνάρτηση Bessel πρώτου-τύπου μηδενικής-τάξης και “τ” και “ξ” ψευδομεταβλητές (dummy variables) για την ολοκλήρωση.

Αν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα, οι διάφορες παράμετροι της αναλυτικής λύσης (6.49) μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας το πακέτο παλινδρόμησης μη-γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων (nonlinear least squares regression) “ColloidFit” (Katzourakis and Chrysikopoulos, 1917). Οι συνεχείς καμπύλες στο Σχήμα 6.13 προσομοιώθηκαν με χρήση του ColloidFit, το οποίο περιέχει και την αναλυτική λύση (6.49).

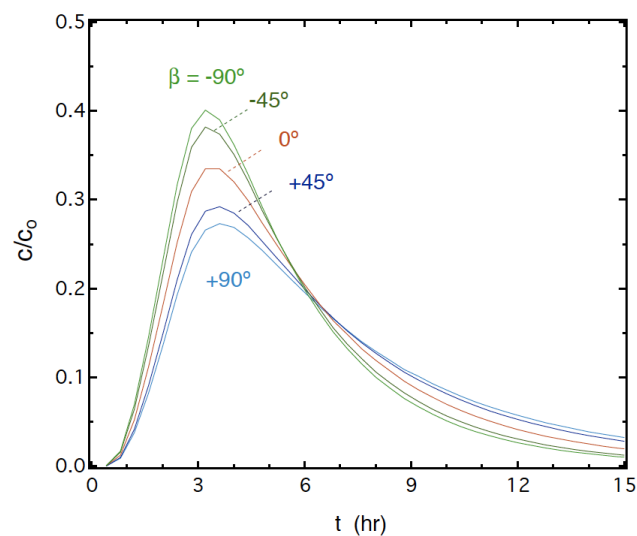
Η επίδραση της βαρύτητας στην περιορισμένη ταχύτητα καθίζησης πυκνών κολλοειδών σωματιδίων, βακτηρίων και ιών σε πορώδη μέσα, βάσει της εξίσωσης (6.42), απεικονίζεται στο Σχήμα 6.17 ως συνάρτηση της γωνίας της κατεύθυνσης ροής, για οριζόντια, ανοδική και καθοδική ροή. Θα πρέπει να διευκρινιστεί εδώ ότι η καθίζηση επηρεάζεται από το μέγεθος αλλά και την πυκνότητα των σωματιδίων. Ως

εκ τούτου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.17, η περιορισμένη ταχύτητα καθίζησης κολλοειδών σωματιδίων και βακτηριδίων επηρεάζεται από τη βαρύτητα, αλλά η καθίζηση μικρών σωματιδίων όπως είναι οι ιοί δεν επηρεάζεται από τη βαρύτητα. Όπως είναι αναμενόμενο η U_s είναι θετική για συνθήκες καθοδικής ροής, αρνητική για συνθήκες ανοδικής ροής, ενώ για οριζόντια ροή $U_s=0$. Συνεπώς, $U_{tot}>U$ για καθοδική ροή, $U_{tot}<U$ για ανοδική ροή, και $U_{tot}=U$ για οριζόντια ροή.



Σχήμα 6.17: Συμπεριφορά της περιορισμένης ταχύτητας καθίζησης σωματιδίων ως συνάρτηση της γωνίας και της κατεύθυνσης ροής για κολλοειδή (άργίλος: $d_p=2 \mu\text{m}$, $\rho_p=2,65 \text{ g/cm}^3$), βακτήρια (*P. putida*: $d_p=2,2 \mu\text{m}$, $\rho_p=1,45 \text{ g/cm}^3$) και ιούς (βακτηριοφάγος MS2: $d_p=25 \text{ nm}$, $\rho_p=1,42 \text{ g/cm}^3$). Εδώ $f_s=0,9$.

Η συμπεριφορά της αναλυτικής λύσης (6.49) για διάφορες γωνίες της κατεύθυνσης ροής σε σχέση με την οριζόντια κατεύθυνση παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18. Η μέγιστη κανονικοποιημένη συγκέντρωση των αιωρούμενων κολλοειδών σωματιδίων στη έξοδο της πειραματικής στήλης με πληρωτικό υλικό είναι μεγαλύτερη για καθοδική ροή ($\beta<0$) παρά για ανοδική ροή ($\beta>0$). Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο γιατί για συνθήκες καθοδικής πορείας η βαρύτητα επιταχύνει την μεταφορά των σωματιδίων, ενώ για συνθήκες ανοδικής πορείας η βαρύτητα επιβραδύνει την μεταφορά των σωματιδίων.



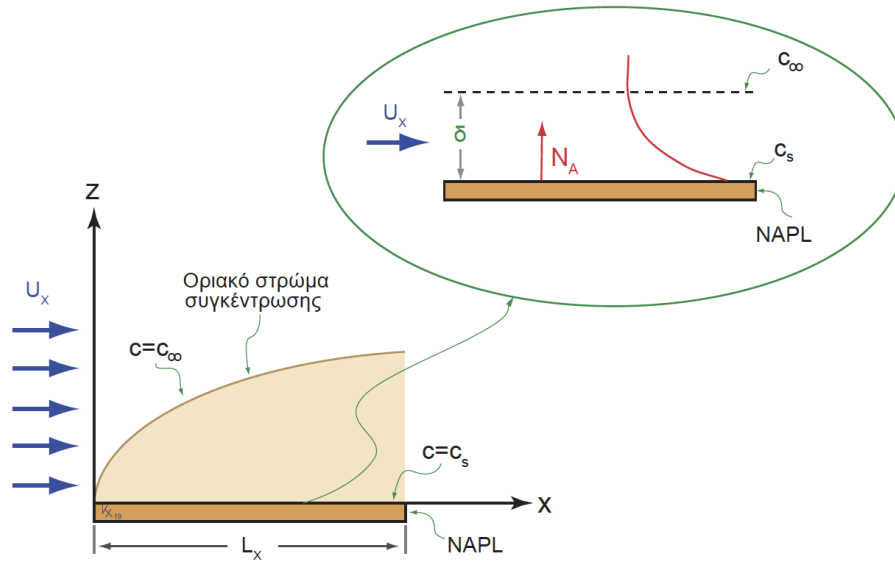
Σχήμα 6.18: Προσομοιώσεις κανονικοποιημένης συγκέντρωσης αιωρούμενων κολλοειδών σωματιδίων στην έξοδο μιας στήλης με πληρωτικό υλικό, συναρτήσει του προσανατολισμού της στήλης και κατεύθυνση ροής (ανοδική ή καθοδική), για οριακή συνθήκη παρατεταμένης παλμικής διαταραχής (broad pulse inlet boundary condition). Εδώ, $U=4$ cm/h, $D=22,5$ cm²/h, $\theta=0,45$, $\rho_b=1,63$ g/cm³, $\lambda=\lambda^*=0$ h⁻¹, $k_c=k_r=0$ h⁻¹, $x=15$ cm, $d_p=5$ μm, $\rho_p=1,15$ g/cm³, and $t_p=2$ h.

6.7 Μεταφορά μάζας από κηλίδα μη-υδατικής φάσης

Η διαρροή υγρών μη-υδατικής φάσης (nonaqueous phase liquids, NAPLs) στο υπέδαφος είναι ένα πολύ ουσιαστικό περιβαλλοντικό πρόβλημα με το οποίο έχουν ασχοληθεί πολλοί ερευνητές (Schwille, 1988; Johnson and Pankow, 1992; Imhoff et al., 1994; Khachikian and Harmon, 2000; Vogler and Chrysikopoulos, 2001; Lee, and Chrysikopoulos, 2002). Η μεταφορά μάζας από μια διαλυόμενη στο νερό κηλίδα (pool) υγρού μη-υδατικής φάσης (NAPL) είναι ένα πολύ περίπλοκο φαινόμενο. Εδώ εξετάζεται ένα μικρό μέρος αυτού του φαινομένου. Συγκεκριμένα, ο στόχος εδώ είναι η ανάπτυξη αναλυτικών λύσεων για τη μεταβατική μεταφορά ρύπων από μία κηλίδα NAPL η οποία διαλύεται σε ένα κορεσμένο με νερό ομοιογενές πορώδες μέσο υπό σταθερές συνθήκες μονοδιάστατης ροής. Έμφαση δίνεται στην ιδανική περίπτωση κηλίδας NAPL η οποία αποτελείται από μόνο ένα συστατικό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα NAPL συνήθως αποτελούνται από πολλά διαφορετικά συστατικά, και κατ' επέκταση υπάρχουν διάφορα άλλα ζητήματα σχετικά με τη διαλυτότητα και την ισορροπία των συστατικών κατά τη διάλυση της κηλίδας, τα οποία θα πρέπει να ληφθούν υπόψη.

6.7.1 Μεταφορά μάζας από κηλίδα NAPL σε δισδιάστατο πορώδες μέσο

Θεωρούμε ότι μια μονοδιάστατη κηλίδα NAPL με μήκος L_x [L] βρίσκεται πάνω σε αδιαπέραστο στρώμα ομοιογενούς, κορεσμένου με νερό υδροφορέα (βλέπε Σχήμα 6.7a). Η ροή του νερού είναι παράλληλη της κηλίδας NAPL σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η κηλίδα NAPL διαλύεται στην υδατική φάση βάσει της θεωρίας του λεπτού υμένα και σχηματίζει ένα πλούμιο (plume). Κάτω από το οριακό στρώμα υπάρχουν σημαντικές κλίσεις της διαλυμένης συγκέντρωσης. Η διαλυμένη στο νερό NAPL έχει μέγιστη συγκέντρωση (συγκέντρωση κορεσμού) στη διεπιφάνεια NAPL-νερό, c_s [M/L³], και δεν αντιδρά με άλλα συστατικά του νερού ούτε με το στερεό σκελετό του υδροφορέα.



Σχήμα 6.19: Διάχυση κηλίδας NAPL σε δισδιάστατο πορώδες μέσο. Επίσης απεικονίζονται το οριακό στρώμα του πλούμιου καθώς και η κατανομή της διαλυμένης στο νερό συγκέντρωσης.

Η μερική διαφορική εξίσωση που περιγράφει τη μεταφορά της διαλυμένης στο νερό NAPL στο δισδιάστατο πορώδες μέσο είναι (Chrysikopoulos et al., 2003):

$$U_x \frac{\partial c}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

όπου c [M/L^3] είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (μάζα ουσίας ανά όγκο νερού), U_x [L/t] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα, D_x και D_z [L^2/t] είναι οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς στις χωρικές κατευθύνσεις x και z , αντίστοιχα. Το φυσικό πρόβλημα απλουστεύει σημαντικά αν θεωρήσουμε ότι $U_x \gg D_x$ και κατ' επέκταση η παραπάνω εξίσωση παίρνει την ακόλουθη απλούστερη μορφή:

$$U_x \frac{\partial c}{\partial x} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (6.195)$$

Για το φυσικό πρόβλημα του Σχήματος 6.19, οι τρεις απαραίτητες συνοριακές συνθήκες είναι:

$$x = 0 : c = 0 \quad (6.196)$$

$$z = 0 : c = c_s \quad (6.197)$$

$$z \rightarrow \infty : c = c_\infty = 0 \quad (6.198)$$

Η συνοριακή συνθήκη (6.196) υποδηλώνει ότι ανάντη της κηλίδας NAPL η συγκέντρωση της διαλυμένης στο νερό NAPL είναι μηδενική. Η συνοριακή συνθήκη (6.197) υποδηλώνει ότι στη διεπιφάνεια NAPL-νερό η συγκέντρωση της διαλυμένης στο νερό NAPL είναι σταθερή και ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού c_s (μέγιστη δυνατή συγκέντρωση, solubility concentration) και η συνθήκη (6.198) ότι η συγκέντρωση της διαλυμένης στο νερό NAPL εκτός του οριακού στρώματος είναι

μηδενική. Η αναλυτική λύση του μαθηματικού προβλήματος που ορίζεται από τις εξισώσεις (6.195)-(6.198) έχει βρεθεί από τους Chrysikopoulos et al. (2003):

$$c = c_s \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} \right] \quad (6.199)$$

Μέσος συντελεστής μεταφοράς μάζας

Γνωρίζοντας την κατανομή της συγκέντρωσης της διαλυμένης στο νερό NAPL, μπορεί να βρεθεί η εξίσωση που περιγράφει το μέσο συντελεστή μεταφοράς μάζας. Εξισώνοντας το ρυθμό μεταφοράς της διαλυμένης στο νερό NAPL όπως ορίζεται με βάση του πρώτου νόμου το Fick για μοριακή διάχυση σε πορώδη μέσα (3.40):

$$(N_A)_z = (J_A)_z = -n \mathcal{D}_{AB,e} \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0}$$

με το ρυθμό μεταφοράς της διαλυμένης στο νερό NAPL όπως ορίζεται από τη θεωρεία του υμένα (4.35):

$$(N_A)_z = k_c(x) [c_s - c_\infty]$$

όπου $k_c(x)$ [L/t] είναι ο ανεξάρτητος του χρόνου αλλά χωρικά μεταβαλλόμενος συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή, προκύπτει η εξής σχέση:

$$-n \mathcal{D}_{AB,e} \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = k_c(x) [c_s - c_\infty] \quad (6.200)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό της παραγώγου της συμπληρωματικής συνάρτησης σφάλματος (3.75):

$$\frac{d}{dz} \operatorname{erfc}(u) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-u^2] \frac{du}{dz}$$

βρίσκεται η παράγωγος της συγκέντρωσης που δίνεται από την αναλυτική λύση (6.199):

$$(N_A)_z = +n \mathcal{D}_{AB,e} \frac{2c_s}{\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left[\frac{z}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} \right]^2 \right\} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} \right]_{z=0} \quad (6.201)$$

$$\Rightarrow (N_A)_z = c_s n \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{U_x}{\pi D_z x} \right)^{1/2}$$

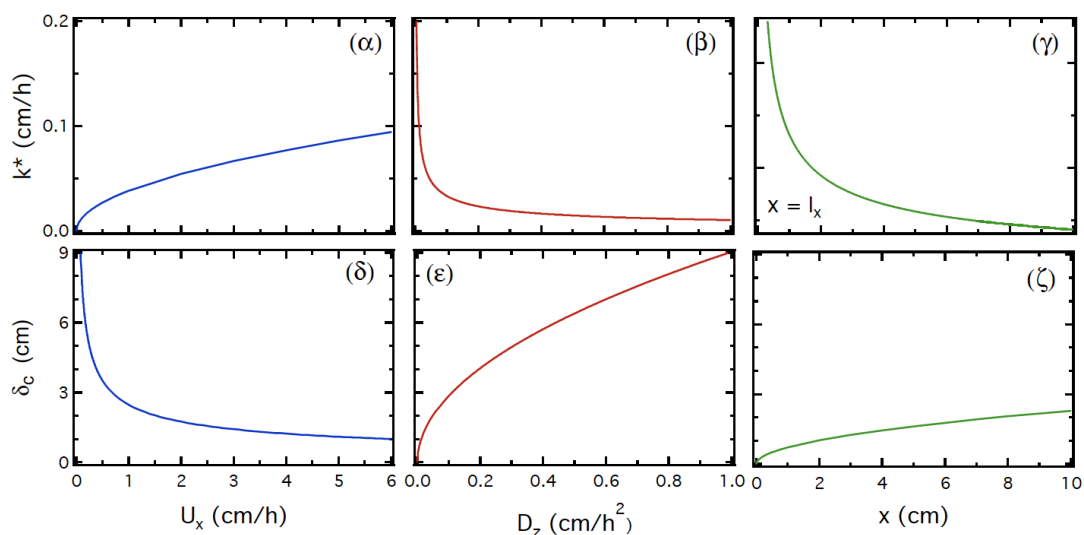
$$c_s n \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{U_x}{\pi D_z x} \right)^{1/2} = k_c(x) [c_s - c_\infty]$$

$$\Rightarrow k_c(x) = n \mathcal{D}_{AB,e} \left(\frac{U_x}{\pi D_z x} \right)^{1/2} \quad (6.202)$$

Ο μέσος (ανεξάρτητος του χώρου) συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή, k^* [L/t], βρίσκεται ολοκληρώνοντας ως προς το μήκος της μονοδιάστατης κηλίδας NAPL ως εξής:

$$\begin{aligned}
 k^* &= \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} k(x) dx = \frac{nD_{AB,e}}{L_x} \int_0^{L_x} \left(\frac{U_x}{\pi D_z x} \right)^{1/2} dx \\
 &\Rightarrow k^* = \frac{2nD_{AB,e}}{L_x} \left(\frac{U_x}{\pi D_z x} \right)^{1/2} \Bigg|_0^{L_x} \\
 &\Rightarrow k^* = 2nD_{AB,e} \left(\frac{U_x}{\pi D_z L_x} \right)^{1/2} \quad (6.203)
 \end{aligned}$$

Η συμπεριφορά του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας (k^*) απεικονίζεται στο Σχήμα 6.???. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.??? (α) ο k^* είναι ανάλογος της ενδοπορώδους ταχύτητας του νερού. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην αύξηση της κλίσης συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια NAPL-νερό με την αύξηση της ενδοπορώδους ταχύτητας του νερού. Το Σχήμα 6.??? (β) δείχνει ότι ο k^* μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του D_z . Η κατακόρυφη εξάπλωση της διαλυμένης στο νερό συγκέντρωσης από τη διεπιφάνεια NAPL-νερό οδηγεί σε μικρότερες βαθμίδες συγκέντρωσης και κατά συνέπεια σε μικρότερο k^* . Στο Σχήμα 6.??? (γ) ο k^* μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του μήκους της της μονοδιάστατης κηλίδας NAPL. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη επειδή ο k^* αντιπροσωπεύει το ολοκλήρωμα του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή μεταφοράς μάζας $k(x)$, σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια NAPL-νερό. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο $k(x)$ μειώνεται με την απόσταση από το ανάντη άκρο της μονοδιάστατης κηλίδας NAPL όπου και έχει μέγιστη τιμή.



Σχήμα 6.2b: Μεταβολή του μέσου συντελεστή μεταφοράς μάζας συναρτήσει: (α) της ενδοπορώδους ταχύτητας του νερού, (β) του κατακόρυφου υδροδυναμικού συντελεστή διασποράς και (γ) του μήκους της κηλίδας NAPL, καθώς και του πάχους του οριακού στρώματος συναρτήσει: (δ) της ενδοπορώδους ταχύτητας του νερού, (ε) του κατακόρυφου υδροδυναμικού συντελεστή διασποράς και (ζ) της συντεταγμένης x ($U_x = 1,5$ cm/h, $D_z = 0,05$ cm²/h, εδώ $L_x = 7,7$ cm).

Πάχος οριακού στρώματος

Το πάχος του οριακού στρώματος συγκέντρωσης ορίζεται ως η απόσταση από τη διεπιφάνεια NAPL-νερό, όπου η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση είναι 1% της διαλυτότητας του NAPL. Επομένως, ορίζοντας τη συγκέντρωση στο οριακό στρώμα ως:

$$c = 0,001c_s$$

και χρησιμοποιώντας την αναλυτική λύση (6.199) προκύπτει:

$$0,001 = \operatorname{erfc} \left[\frac{\delta_c}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} \right] = 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\delta_c}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} \right]$$

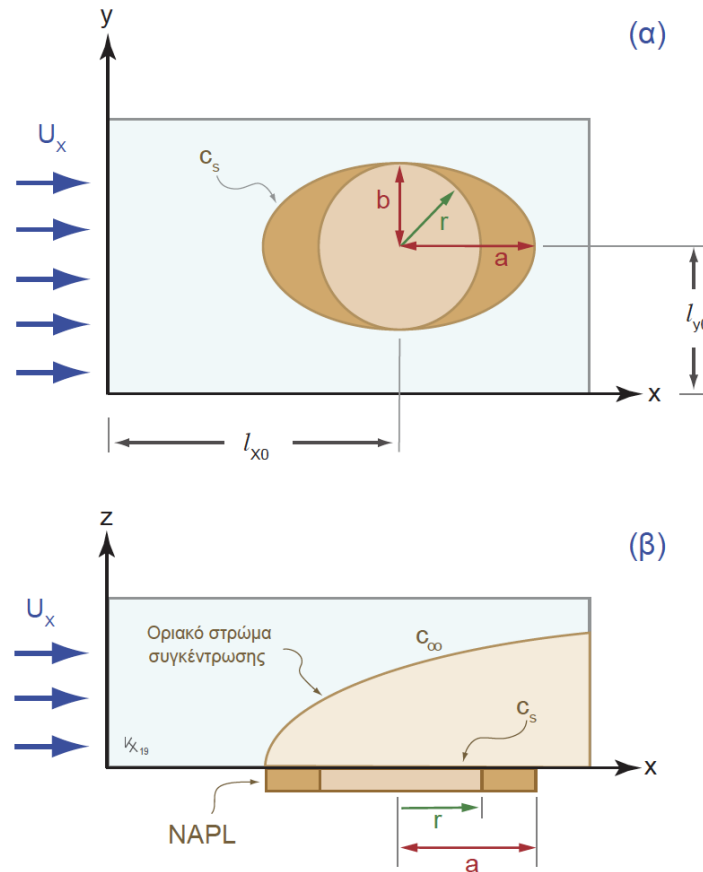
Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 3.5, η παραπάνω εξίσωση ισχύει μόνον όταν

$$\begin{aligned} \frac{\delta_c}{2} \left(\frac{U_x}{D_z x} \right)^{1/2} &= 1,82 \approx 2 \\ \Rightarrow \delta_c &\approx 4 \left(\frac{D_z x}{U_x} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (6.204)$$

Η συμπεριφορά του πάχους του οριακού στρώματος συγκέντρωσης (δ_c), όπως ορίζεται από την εξίσωση (6.204), ως συνάρτηση των δύο παραμέτρων μεταφοράς (U_x και D_z) απεικονίζεται στο Σχήμα 6.???. Το δ_c μειώνεται με την αύξηση της ενδοπορώδους ταχύτητας (U_x) (Σχήμα 6.??b(δ)). Αυτό συμβαίνει επειδή όσο αυξάνεται η U_x προκαλεί μεγαλύτερες βαθμίδες συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια NAPL-νερό. Το δ_c αυξάνεται με την αύξηση του D_z (Σχήμα 6.??b(ε)) λόγω της κατακόρυφης εξάπλωσης της συγκέντρωσης στην υδατική φάση. Τέλος, το δ_c αυξάνεται σταθερά όσο μεγαλώνει η διαμήκης απόσταση από το ανάντη άκρο της μονοδιάστατης κηλίδας NAPL (Σχήμα 6.??b(ζ)). Αυτό αποδίδεται στην προοδευτική διασπορά της διαλυμένης συγκέντρωσης καθώς μεταφέρεται στο πορώδες μέσο. Επιπλέον, είναι προφανές από τα Σχήματα 6.??b(ε)-(ζ) ότι για τυπικές συνθήκες υπόγειων υδάτων το δ_c έχει πάχος μόλις λίγα εκατοστά.

6.7.2 Μεταφορά μάζας από κηλίδα NAPL σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο

Την περίπτωση διάλυσης ελλειπτικής ή κυκλικής κηλίδας NAPL σε κορεσμένο με νερό πορώδες μέσο (βλέπε Σχήμα 6.20) εξέτασε ο Chrysikopoulos (1995), όπου για μαθηματική απλότητα θεώρησε ότι η διαλυμένη στο νερό ουσία μπορεί να προσροφηθεί στο στερεό σκελετό του πορώδους, βάσει μιας γραμμικής ισόθερμης δηλαδή ότι ισχύει μια τοπική χημική ισορροπία. Η χρήση μιας γραμμικής ισόθερμης ρόφησης είναι πολύ λογική όταν οι συγκεντρώσεις είναι μικρές, κάτι το οποίο ισχύει για πολλές διαλυόμενες κηλίδες NAPL. Περαιτέρω, θεώρησε ότι η συγκέντρωση της διαλυμένης στο νερό ουσίας παράπλευρα της πηγής (κηλίδα NAPL) είναι ίση με το όριο διαλυτότητας της κηλίδας NAPL.



Σχήμα 6.20: Απεικόνιση εννοιολογικού μοντέλου όπου φαίνεται: (α) η θέση και η κάτοψη μιας ελλειπτικής, πυκνότερης από το νερό κηλίδας NAPL με μεγάλο ημιάξονα a , μικρό ημιάξονα b (ή μιας κυκλικής κηλίδας NAPL με ακτίνα r) και συγκέντρωση κορεσμού c_s , καθώς και η μονοδιάστατη ενδοπορώδης ταχύτητα του υπόγειου νερού, U_x και (β) η πλάγια προβολή της κηλίδας NAPL μαζί με το οριακό στρώμα της διαλυμένης συγκέντρωσης $c(t,x,y,z)$.

Η μεταφορά της διαλυμένης στο νερό ουσίας σε τρισδιάστατο κορεσμένο με νερό, ομοιογενές πορώδες μέσο, όπου είναι δυνατή η προσρόφηση της ουσίας επάνω στον στερεό σκελετό του υδροφορέα, καθώς είναι δυνατή και η αποδόμηση πρώτης-τάξης της διαλυμένης στο νερό ουσίας, διέπεται από την ακόλουθη μερική διαφορική εξίσωση (Chrysikopoulos, 1995):

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = -U_x \frac{\partial c}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \lambda R c \quad (6.205)$$

όπου c [M_c/L^3] είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (μάζα ουσίας ανά όγκο νερού), U_x [L/t] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα, D_x , D_y , D_z [L^2/t] είναι οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς στις χωρικές κατευθύνσεις x , y και z , αντίστοιχα, λ [$1/t$] είναι ο ρυθμός αποδόμησης της διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση, R [-] είναι ο συντελεστής επιβράδυνσης και t [t] είναι ο χρόνος. Για την ελλειπτική κηλίδα NAPL που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.20, χρησιμοποιώντας ένα μέσο αμετάβλητο (ανεξάρτητο χώρου) συντελεστή μεταφοράς μάζας με συναγωγή, k^* [L/t], θεωρώντας ότι η διαλυμένη στο νερό συγκέντρωση εκτός οριακού στρώματος είναι ελάχιστη ($c_{\infty} \rightarrow 0$), και χρησιμοποιώντας τη σχέση (6.200) στην πηγή NAPL, οι κατάλληλες αρχική και συνοριακές συνθήκες είναι:

$$c(0,x,y,z) = 0 \quad (6.206)$$

$$c(t,\pm\infty,y,z) = 0 \quad (6.207)$$

$$c(t,x,\pm\infty,z) = 0 \quad (6.208)$$

$$-\mathcal{D}_{AB,e} \frac{\partial c(t,x,y,0)}{\partial z} = \begin{cases} nk^*c_s \frac{(x-\ell_{x0})^2}{a^2} + \frac{(y-\ell_{y0})^2}{b^2} \leq 1 \\ 0 \quad \frac{(x-\ell_{x0})^2}{a^2} + \frac{(y-\ell_{y0})^2}{b^2} > 1 \end{cases} \quad (6.209)$$

όπου n [-] είναι το πορώδες (όγκος κενών ανά συνολικό όγκο), c_s [M/L³] είναι μέγιστη δυνατή συγκέντρωση ή συγκέντρωση κορεσμού (solubility concentration), a [L] είναι ο μεγάλος ημιάξονας, b [L] είναι ο μικρός ημιάξονας, ℓ_{x0} και ℓ_{y0} [L] είναι οι x και y Καρτεσιανές συντεταγμένες του κέντρου της ελλειπτικής κηλίδας NAPL, αντίστοιχα.

Η αναλυτική λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.205) για της συνθήκες (6.206)-(6.209) βρέθηκε με εφαρμογή μετασχηματισμών Laplace και Fourier ως εξής (Chrysikopoulos, 1995):

$$c(t,x,y,z) = \frac{c_s nk^*}{4\pi\mathcal{D}_{AB,e}} \int_0^t \int_{m_1}^{m_2} \left(\frac{D_z}{R\tau} \right)^{1/2} \exp\left[-\lambda\tau - \frac{Rz^2}{4D_z\tau}\right] \times \\ \times \exp[-\mu^2] \left\{ \operatorname{erf}[-n_2] - \operatorname{erf}[-n_1] \right\} d\mu d\tau \quad (6.210)$$

$$m_1 = (y - \ell_{y0} + b) \left(\frac{R}{4D_y\tau} \right)^{1/2} \quad (6.211)$$

$$m_2 = (y - \ell_{y0} - b) \left(\frac{R}{4D_y\tau} \right)^{1/2} \quad (6.212)$$

$$n_1 = \left\{ x - \frac{U_x\tau}{R} - \ell_{x0} + \left[1 - \frac{(v - \ell_{y0})^2}{b^2} \right] a^2 \right\} \left(\frac{R}{4D_x\tau} \right)^{1/2} \quad (6.213)$$

$$n_2 = \left\{ x - \frac{U_x\tau}{R} - \ell_{x0} - \left[1 - \frac{(v - \ell_{y0})^2}{b^2} \right] a^2 \right\} \left(\frac{R}{4D_x\tau} \right)^{1/2} \quad (6.214)$$

$$v = y - \mu \left(\frac{4D_y\tau}{R} \right)^{1/2} \quad (6.215)$$

Για την περίπτωση μιας κυκλικής κηλίδας NAPL με ακτίνα r (βλέπε Σχήμα 6.2c), μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αναλυτική λύση (6.210), η οποία έχει εξαχθεί για

ελλειπτικές κηλίδες NAPL, θέτοντας $a=b=r$, γιατί μια κυκλική κηλίδα NAPL είναι απλά μια ειδική περίπτωση ελλειπτικής κηλίδας NAPL.

Επίσης, στη βιβλιογραφία υπάρχει διαθέσιμη αναλυτική λύση και για ορθογώνια κηλίδα NAPL (Chrysikopoulos, 1995). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αναλυτικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί σε αυτή την ενότητα του κεφαλαίου είναι για κηλίδες NAPL πυκνότερες από το νερό. Όμως τα ίδια μοντέλα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για κηλίδες NAPL ελαφρύτερες από το νερό, με μια απλή αναστροφή της θετικής κατεύθυνσης της χωρικής συντεταγμένης z .

6.7.3 Κηλίδα μη-υδατικής φάσης πολλαπλών συστατικών

Όταν μια κηλίδα NAPL αποτελείται από ένα μίγμα πολλών συστατικών βρίσκεται σε κορεσμένο με νερό υδροφορέα (πορώδες μέσο) και διαλύεται στο νερό, η συγκέντρωση ισορροπίας διαλυτότητας στην υδατική φάση (aqueous solubility equilibrium concentration) κάθε συστατικού δεν παραμένει σταθερή αλλά μεταβάλλεται με το χρόνο επειδή το γραμμομοριακό κλάσμα καθώς και ο συντελεστής δραστηριότητας του καθενός συστατικού μεταβάλλεται καθώς αλλάζει η σύνθεση της κηλίδας NAPL (Banerjee, 1984; McCray and Dugan, 2002). Η ισορροπία διαλυτότητας είναι ένας τύπος δυναμικής ισορροπίας που υπάρχει όταν μια χημική ένωση (συστατικό) σε στερεά ή υγρή κατάσταση (φάση A) βρίσκεται σε χημική ισορροπία με ένα διάλυμα αυτής της ένωσης (φάση B). Ως εκ τούτου, για την ακριβή ανάλυση και πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιας διαλυόμενης κηλίδας NAPL πολλαπλών συστατικών είναι αναγκαίο να υπολογίζονται οι μεταβολές στη συγκέντρωση διαλυτότητας ισορροπίας.

Η μεταβατική μεταφορά κάθε συστατικού διαλύσεως που προέρχεται από μια κηλίδα NAPL σε ένα τρισδιάστατο, κορεσμένο με νερό, ομοιογενές πορώδες μέσο με σταθερή ομοιόμορφη ενδοπορώδη ταχύτητα του υπόγειου νερού, όπου για κάθε διαλυμένο στο νερό συστατικό μπορεί να προσροφηθεί στο στερεό σκελετό του πορώδους, βάσει μιας γραμμικής ισόθερμης δηλαδή ότι ισχύει μια τοπική χημική ισορροπία, περιγράφεται με την ακόλουθη μερική διαφορική εξίσωση (Chrysikopoulos, 1995):

$$R_p \frac{\partial c_p}{\partial t} = -U_x \frac{\partial c_p}{\partial x} + D_{x_p} \frac{\partial^2 c_p}{\partial x^2} + D_{y_p} \frac{\partial^2 c_p}{\partial y^2} + D_{z_p} \frac{\partial^2 c_p}{\partial z^2} - \lambda_p R_p c_p \quad (6.216)$$

όπου c [M/L^3] είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (μάζα ουσίας ανά όγκο νερού), ο κάτω δείκτης p [-] υποδηλώνει ένα συγκεκριμένο συστατικό της κηλίδας NAPL, U_x [L/t] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα, $D_{x_p}, D_{y_p}, D_{z_p}$ [L^2/t] είναι οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς του συστατικού p στις χωρικές κατευθύνσεις x, y και z , αντίστοιχα, λ_p [$1/t$] είναι ο ρυθμός αποδόμησης του διαλυμένου συστατικού p στην υδατική φάση, t [t] είναι ο χρόνος και R_p [-] είναι ο συντελεστής επιβράδυνσης του συστατικού p , ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$R_p = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_{d_p} \quad (6.217)$$

όπου ρ_b [M_s/L^3] είναι η πυκνότητα των στερεών και K_{d_p} [L^3/M_s] είναι ο συντελεστής κατανομής μάζας (distribution coefficient) του συστατικού p . Ο όρος αποσύνθεσης ή εξαφάνισης λ_{RC} στη μερική διαφορική εξίσωση (6.216) δείχνει ότι η συνολική συγκέντρωση ενός συστατικού (διαλυμένου στην υδατική φάση και προσροφημένου

στον στερεό σκελετό του πορώδους μέσου) μπορεί να μειωθεί λόγω πιθανής βιολογικής/χημικής αποικοδόμησης.

Οι αρχική συνθήκη καθώς και οι οριακές συνθήκες κατάλληλες για κάθε συστατικό κυκλικής κηλίδας NAPL με σταθερό κατακόρυφο πάχος και ομογενή σύνθεση είναι:

$$c_p(0, x, y, z) = c_{b_p} \quad (6.218)$$

$$c_p(t, \pm \infty, y, z) = c_{b_p} \quad (6.219)$$

$$c_p(t, x, \pm \infty, z) = c_{b_p} \quad (6.220)$$

$$-\mathcal{D}_{(AB)_p} \frac{\partial c_p(t, x, y, 0)}{\partial z} = \begin{cases} \bar{k}_p(t)(c_p^w(t) - c_{b_p}) & (x - \ell_{x_0})^2 + (y - \ell_{y_0})^2 \leq r^2 \\ 0 & (x - \ell_{x_0})^2 + (y - \ell_{y_0})^2 > r^2 \end{cases} \quad (6.221)$$

$$c_p(t, x, y, \infty) = c_{b_p} \quad (6.222)$$

όπου c_{b_p} [M/L³] είναι η συγκέντρωση υποβάθρου (background concentration) στην υδατική φάση του διαλυμένου συστατικού p , $\mathcal{D}_{(AB)_p} = \mathcal{D}_{(AB)_p} / \tau^*$ [L²/t] είναι ο αποτελεσματικός (πραγματικός) συντελεστής μοριακής διάχυσης του συστατικού p (όπου $\mathcal{D}_{AB_p}$ [L²/t] είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης του συστατικού p , και $\tau^* \geq 1$ είναι το δαιδαλώδες των πόρων (tortuosity)), $\bar{k}_p(t) = \langle k_p(t, x, y) \rangle$ [L/t] είναι ο μέσος συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή (mean convective mass transfer coefficient) που εφαρμόζεται σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια NAPL-νερού (όπου $k_p(t, x, y)$ [L/t] είναι ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς μάζας με συναγωγή ο οποίος εξαρτάται από το χρόνο και τη θέση στη διεπιφάνεια NAPL-νερού (Chrysikopoulos and Lee, 1998)), c_p^w [M/L³] είναι η συγκέντρωση ισορροπίας διαλυτότητας στην υδατική φάση η οποία εξαρτάται από το χρόνο, επειδή το κλάσμα μορίων κάθε συστατικού στην κηλίδα NAPL αλλάζει καθώς διαλύεται στην υδατική φάση, ℓ_{x_0} και ℓ_{y_0} [L] είναι οι x και y Καρτεσιανές συντεταγμένες του κέντρου της κυκλικής κηλίδας NAPL, αντίστοιχα. Η οριακή συνθήκη (6.221) υποδηλώνει ότι η ροή κάθε συστατικού p από τη διεπιφάνεια NAPL-νερού διέπεται από το νόμο του Fick και είναι ίση με τη μεταφορά μάζας με συναγωγή (convective mass transfer) η οποία προσεγγίζεται με μια γραμμική συνάρτηση.

Η συγκέντρωση διαλυτότητας ισορροπίας κάθε συστατικού της κηλίδας NAPL δίνεται από τη σχέση (Banerjee, 1984):

$$c_p^w(t) = c_{s_p} x_p(t) \gamma_p(x_p) \quad (6.222)$$

όπου c_{s_p} [M/L³] είναι η συγκέντρωση κορεσμού (solubility concentration) του καθαρού συστατικού p , x_p [-] γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού p μέσα στην κηλίδα NAPL και γ_p [-] είναι ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού p μέσα στην κηλίδα NAPL ο οποίος εξαρτάται από το x_p . Ο συντελεστής ενεργότητας περιγράφει

το λόγο της αποτελεσματικής ως προς την πραγματική συγκέντρωση του συστατικού p στο διάλυμα (Χρυσικόπουλος, 2018):

$$\gamma_p = \frac{\{p\}}{[p]} \quad (6.223)$$

όπου οι αγκύλες, $\{-\}$, υποδηλώνουν την ενεργότητα (αποτελεσματική συγκέντρωση) του συστατικού p , και οι αγκύλες, $[-]$, υποδηλώνουν την πραγματική συγκέντρωση του συστατικού p . Σε αραιά δυαδικά διαλύματα (ιδανικά διαλύματα) η συγκέντρωση του συστατικού p είναι ίση με την αποτελεσματική συγκέντρωση του συστατικού p ή αντίστοιχα της ενεργότητάς του. Σε μη ιδανικά δυαδικά διαλύματα (μη αραιά διαλύματα) οι πραγματικές συγκεντρώσεις διαφέρουν από τις αποτελεσματικές συγκεντρώσεις. Επομένως, όταν $\gamma_p=1$ η εξίσωση (6.223) απλουστεύει στη μορφή του νόμου του Raoult:

$$c_p^w(t) = c_{s_p} x_p(t) \quad (6.224)$$

Ο αριθμός των γραμμομορίων κάθε συστατικού p που υπάρχει μέσα στην κηλίδα NAPL ως συνάρτηση του χρόνου δίνεται από τη σχέση (Lee and Chrysikopoulos, 2006):

$$x_p(t) = \frac{M_p(t)}{\sum_{p=1}^{NP} M_p(t)} \quad (p=1,2,\dots,NP) \quad (6.225)$$

όπου NP $[-]$ είναι ο συνολικός αριθμός των συστατικών μέσα στην κηλίδα NAPL, $M_p(t)$ $[-]$ είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του συστατικού p μέσα στην κηλίδα NAPL σε χρόνο t ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση (Chrysikopoulos and Lee, 1998):

$$M_p(t) = M_p^0(t) - \sum_{m=1}^{m_i} \frac{\bar{k}_p(t) c_p^w(t) A \theta \Delta t_m}{(M.B.)_p} \quad (t \geq \Delta t_m) \quad (6.226)$$

όπου $M_p^0(t)$ $[-]$ είναι ο αριθμός των moles του συστατικού p μέσα στην αρχική κηλίδα NAPL, A $[L^2]$ είναι το εμβαδό της διεπιφάνειας NAPL-νερού, θ $[-]$ είναι το πορώδες του υδροφορέα, m $[-]$ είναι ο δείκτης άθροισης, m_i $[-]$ είναι ο συνολικός αριθμός χρονικών βημάτων (ή παλμών), t_m $[t]$ είναι ο χρόνος δειγματοληψίας (υπολογισμός συγκεντρώσεων των p συστατικών της κηλίδας NAPL) και $\Delta t_m = t_m - t_{m-1}$ είναι το χρονικό διάστημα του παλμού m .

Η αναλυτική λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης (6.205) για τις συνθήκες (6.206)-(6.209) βρέθηκε με εφαρμογή μετασχηματισμών Laplace και Fourier ως εξής (Lee and Chrysikopoulos, 2006):

$$c_p(t,x,y,z) = \sum_{m=1}^{m_i} \bar{k}_p(t_m) \left[c_p^w(t_m) - c_{b_p} \right] \left[\Phi_p(t - t_{m-1}, x, y, z) - \Phi_p(t - t_m, x, y, z) \right] + \left[c_p^w(t_{m_i}) - c_{b_p} \right] \Phi_p(t - t_{m_i}, x, y, z) \quad (t > t_{m_i}) \quad (6.227)$$

όπου

$$\Phi_p(t, x, y, z) = \frac{1}{2\pi \mathcal{D}_{e_p}} \int_0^t \int_{\mu_1}^{\mu_2} \left(\frac{D_z}{R_p \tau} \right)^{1/2} \exp \left[-\lambda_p \tau - \frac{R_p z^2}{4D_{z_p} \tau} \right] \times \exp[-\mu^2] \{ \operatorname{erf}[-n_2] - \operatorname{erf}[-n_1] \} d\mu d\tau \quad (6.228)$$

$$\mu_1 = \left(y - \ell_{y_0} + r \right) \left(\frac{R_p}{4D_{y_p} \tau} \right)^{1/2} \quad (6.229)$$

$$\mu_2 = \left(y - \ell_{y_0} - r \right) \left(\frac{R_p}{4D_{y_p} \tau} \right)^{1/2} \quad (6.230)$$

$$n_1 = \left\{ x - \frac{U_x \tau}{R_p} - \ell_{x_0} + \left[r^2 - (v - \ell_{y_0})^2 \right] a^2 \right\} \left(\frac{R_p}{4D_{x_p} \tau} \right)^{1/2} \quad (6.231)$$

$$n_2 = \left\{ x - \frac{U_x \tau}{R_p} - \ell_{x_0} - \left[1 - (v - \ell_{y_0})^2 \right] a^2 \right\}^{1/2} \left(\frac{R_p}{4D_{x_p} \tau} \right)^{1/2} \quad (6.232)$$

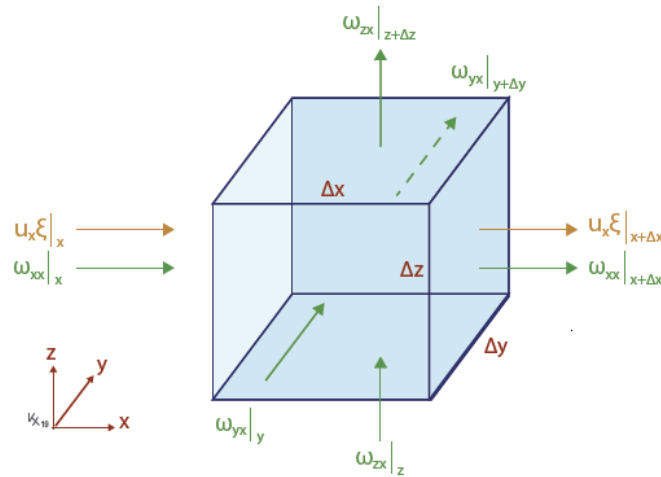
$$v = y - \mu \left(\frac{4D_{y_p} \tau}{R_p} \right)^{1/2} \quad (6.233)$$

όπου μ και τ είναι ψευδομεταβλητές (dummy variables) για την ολοκλήρωση. Στη λύση (6.227) χρησιμοποιείται η αρχή της υπέρθεσης ή επαλληλίας (superposition principle) κατά το χρονικό διάστημα t . Η αρχή της υπέρθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί επειδή η διαφορική εξίσωση (6.216) είναι γραμμική σε σχέση με τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για να εξαχθεί η ημι-αναλυτική λύση (6.227) έχει θεωρηθεί ότι η μεταφορά μάζας από την πηγή (κυκλική κηλίδα NAPL πολλαπλών συστατικών) μπορεί να προσεγγιστεί ως ένα άθροισμα διαδοχικών παλμικών διαταραχών, και ότι η σύνθεση της κηλίδας NAPL καθώς και τα c_p^w και $\bar{k}_p$, για κάθε συστατικό, παραμένουν σταθερά για ένα "μικρό" χρονικό διάστημα, t_m (διάρκεια της παλμικής διαταραχής). Η ακρίβεια της ημι-αναλυτικής λύσης μεγαλώνει όσο μειώνεται η χρονική διάρκεια των παλμών (Lee and Chrysikopoulos, 2006).

6.9 Γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (GEM)

Είναι δυνατό να υπάρχει μια γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (GEM) η οποία να ισχύει για όλες τις πιθανές περιπτώσεις μεταφοράς (Logan, 2012). Για να εξαχθεί αυτή η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς, ορίζεται "ξ" μια αυθαίρετη συνεχή συνάρτηση που περιγράφει κάποια ιδιότητα ενός ρευστού. Η συνάρτηση αυτή θα μπορούσε να είναι ένα βαθμωτό πεδίο (scalar) όπως η μάζα και η θερμότητα, ένα διανυσματικό πεδίο (vector) όπως η ορμή, ή ένας τανυστής (second-order tensor) όπως η διατμητική τάση. Για την εφαρμογή του ισοζυγίου της συνάρτησης ξ σε έναν όγκο ελέγχου με διαστάσεις Δx , Δy και Δz (βλέπε Σχήμα 6.21), όλες οι επιφανειακές δυνάμεις που δρουν στον όγκο ελέγχου περιγράφονται με τη συνάρτηση "ω", ενώ οι εσωτερικές

δυνάμεις περιγράφονται με τη συνάρτηση “σ”. Επιφανειακές δυνάμεις είναι αυτές που μπορούν να δράσουν και σε κατευθύνσεις διαφορετικές από την κατεύθυνση ροής, όπως η διατμητική τάση και η διάχυση. Οι εσωτερικές δυνάμεις περιλαμβάνουν τη δύναμη της βαρύτητας, ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, αντιδράσεις, και πηγές παραγωγής που μπορούν να επηρεάσουν την ξ εντός του όγκου ελέγχου.



Σχήμα 6.21: Στοιχειώδης όγκος ελέγχου για τη μεταφορά της αυθαίρετης συνεχής συνάρτησης ξ , εξαιτίας της συναγωγής στην κατεύθυνση x (u_x). Επίσης απεικονίζονται και οι γενικευμένες επιφανειακές δυνάμεις ω_{ij} .

Το ισοζύγιο μεταφοράς της αυθαίρετης συνεχής συνάρτησης ξ ορίζεται ως εξής:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εισροής} \\ \text{της } \xi \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{εκροής} \\ \text{της } \xi \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{παραγωγής} \\ \text{της } \xi \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Ρυθμός} \\ \text{συσσώρευσης} \\ \text{της } \xi \end{array} \right] \quad (6.234)$$

Ο ρυθμός ροής της ξ που εισέρχεται και εξέρχεται του όγκου ελέγχου εξαιτίας της συναγωγής u στις τρεις κατευθύνσεις x , y και z είναι:

$$\text{Εισροή} = u_x \xi|_x (\Delta y \Delta z) + u_y \xi|_y (\Delta x \Delta z) + u_z \xi|_z (\Delta x \Delta y) \quad (6.235)$$

$$\text{Εκροή} = u_x \xi|_{x+\Delta x} (\Delta y \Delta z) + u_y \xi|_{y+\Delta y} (\Delta x \Delta z) + u_z \xi|_{z+\Delta z} (\Delta x \Delta y) \quad (6.236)$$

Οι επιφανειακές δυνάμεις μπορούν να αποτελούνται από εννέα συνιστώσες, επομένως η εισροή και εκροή δυνάμεων δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} \text{Εισροή δυνάμεων} &= (\omega_{xx}|_x + \omega_{xy}|_x + \omega_{xz}|_x) (\Delta y \Delta z) \\ &+ (\omega_{yx}|_y + \omega_{yy}|_y + \omega_{yz}|_y) (\Delta x \Delta z) \\ &+ (\omega_{zx}|_z + \omega_{zy}|_z + \omega_{zz}|_z) (\Delta x \Delta y) \end{aligned} \quad (6.237)$$

$$\begin{aligned}
\text{Εκροή δυνάμεων} = & \left(\omega_{xx}|_{x+\Delta x} + \omega_{xy}|_{x+\Delta x} + \omega_{xz}|_{x+\Delta x} \right) (\Delta y \Delta z) \\
& + \left(\omega_{yx}|_{y+\Delta y} + \omega_{yy}|_{y+\Delta y} + \omega_{yz}|_{y+\Delta y} \right) (\Delta x \Delta z) \\
& + \left(\omega_{zx}|_{z+\Delta z} + \omega_{zy}|_{z+\Delta z} + \omega_{zz}|_{z+\Delta z} \right) (\Delta x \Delta y)
\end{aligned} \quad (6.238)$$

Οι εσωτερικές δυνάμεις που δρουν σε όλο τον στοιχειώδη όγκο ελέγχου είναι:

$$\text{Εσωτερικές δυνάμεις} = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) (\Delta x \Delta y \Delta z) \quad (6.239)$$

Η συσσώρευση της ξ στον όγκο ελέγχου είναι:

$$\text{Συσσώρευση} = \frac{d\xi}{dt} (\Delta x \Delta y \Delta z) \quad (6.240)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του ισοζύγιο μεταφοράς της αυθαίρετης συνεχής συνάρτησης ξ (6.234) και τις εξισώσεις (6.235)-(6.240), αθροίζοντας όλες τις δυνάμεις, διαιρώντας με $\Delta x \Delta y \Delta z$ και παίρνοντας το όριο $\lim_{\Delta x \Delta y \Delta z \rightarrow 0}$ και χρησιμοποιώντας το διανυσματικό διαφορικό τελεστή ανάδελτα (Del operator, ∇) προκύπτει η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (Logan, 2012, p.81):

$$\underbrace{\frac{\partial \xi}{\partial t}}_{\text{Συσσώρευση}} = - \underbrace{\nabla \cdot \xi \mathbf{U}}_{\text{Συναγωγή}} - \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{\Omega}}_{\text{Διασπορά}} + \underbrace{\Sigma}_{\text{Παραγωγή}} \quad (6.241)$$

όπου

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} \quad (6.242)$$

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_{xx} & \omega_{xy} & \omega_{xz} \\ \omega_{yx} & \omega_{yy} & \omega_{yz} \\ \omega_{zx} & \omega_{zy} & \omega_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.242)$$

$$\Sigma = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \quad (6.243)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο τελεστής ανάδελτα είναι γραμμικός και η βαθμίδα καθώς και η απόκλιση ορίζονται ως εξής:

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\nabla \cdot = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$$

Η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (6.241) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος μεταφοράς επιλέγοντας την αντιπροσωπευτική μορφή της αυθαίρετης συνεχούς συνάρτησης ξ .

6.9.1 Ειδικές περιπτώσεις της ΓΕΜ

(i) *Εξίσωση Διατήρησης*: Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά μαζικής συγκέντρωσης (πυκνότητα) τότε η αυθαίρετη συνεχής συνάρτηση παίρνει τη μορφή $\xi = \rho$, και ο όρος ρU είναι ο ρυθμός μάζας. Επιπλέον, αν δεν υπάρχει αντίδραση και δεν ασκούνται επιφανειακές δυνάμεις ($\omega = \sigma = 0$), τότε η ΓΕΜ (6.241) απλουστεύεται στην ακόλουθη εξίσωση η οποία είναι γνωστή ως εξίσωση διατήρησης (σε διανυσματική μορφή):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{U} = 0 \quad (6.244)$$

ή αντίστοιχα

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (6.245)$$

Η παραπάνω εξίσωση εκφράζει την αρχή διατήρησης της μάζας του ρευστού και ισχύει για κάθε είδος ρευστού. Αν το ρευστό είναι ασυμπίεστο, δηλαδή η πυκνότητα του ρευστού είναι σταθερή, τότε $\rho \neq f(t, x, y, z)$ και κατά συνέπεια ισχύει η σχέση:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \quad (6.246)$$

Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση διατήρησης απλουστεύεται περαιτέρω ως εξής:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (6.247)$$

ή αντίστοιχα σε διανυσματική μορφή:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0 \quad (6.248)$$

(ii) *Εξίσωση Navier-Stokes*: Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά ορμής, τότε ορίζουμε $\xi = \rho U$, και η ΓΕΜ περιγράφει μεταφορά ορμής. Αν οι επιφανειακές δυνάμεις που ασκούνται είναι η διατμητική τάση και η πίεση, τότε:

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{\tau} + \mathbf{p} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} + p & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} + p & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} + p \end{pmatrix} \quad (6.249)$$

και αν η εσωτερική δύναμη που ασκείται είναι η δύναμη της βαρύτητας:

$$\Sigma = \rho \begin{pmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{pmatrix} = \rho \mathbf{g} \quad (6.250)$$

τότε η ΓΕΜ (6.241) παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{U})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) \mathbf{U} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (6.251)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Full Navier-Stokes.

Για ασυμπίεστα ρευστά (incompressible flow) το ρ και μ είναι σταθερά. Επομένως ισχύει η σχέση

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) \mathbf{U} = \rho \nabla \mathbf{U}^2 \quad (6.252)$$

και βάσει του ορισμού της διατμητικής τάσης σε διανυσματική μορφή:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \nabla \mathbf{U} \quad (6.253)$$

ο όρος $\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$ στην εξίσωση Full Navier-Stokes (6.251) μετατρέπεται ως εξής:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = -\nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{U}) = -\mu \nabla^2 \mathbf{U} \quad (6.254)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (6.252) και (6.254) στην (6.251) και συγχρόνως χρησιμοποιώντας την ουσιαστική παράγωγο (substantial derivative):

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u_x \frac{\partial}{\partial x} + u_y \frac{\partial}{\partial y} + u_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (6.255)$$

προκύπτει η εξίσωση Navier-Stokes για ασυμπίεστα ρευστά:

$$\rho \frac{D\mathbf{U}}{Dt} = \mu \nabla^2 \mathbf{U} - \nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (6.256)$$

Περαιτέρω, αν η ροή είναι ατρίβης (inviscid) τότε το ιξώδες είναι μηδενικό ($\mu=0$) και η εξίσωση Navier-Stokes για ασυμπίεστα ρευστά (6.255) απλουστεύεται ως εξής:

$$\rho \frac{D\mathbf{U}}{Dt} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (6.257)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Euler.

(iii) *Εξίσωση μεταφοράς μάζας:* Για την περίπτωση που μας ενδιαφέρει η μεταφορά γραμμομοριακής συγκέντρωσης ενός συστατικού τότε η αυθαίρετη συνεχής συνάρτηση παίρνει τη μορφή $\xi = c$. Θεωρώντας ότι ο όρος διασποράς ($\nabla \cdot \Omega$) μπορεί να εκφραστεί βάσει του πρώτου νόμου του Fick (Fickian dispersion) $\nabla \cdot \Omega = \nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot (-D \nabla c)$, ο όρος παραγωγής (Σ) ισούται με το ρυθμό αντίδρασης ($\Sigma = r_c$)

και ότι η ταχύτητα διήθησης $\mathbf{U}$ είναι σταθερή, τότε η γενικευμένη εξίσωση μεταφοράς (6.241) παίρνει τη μορφή:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= -\nabla \cdot c\mathbf{U} - \nabla \cdot \mathbf{j} + r_c \\ \mathbf{j} &= -D\nabla c \\ \mathbf{U} &= \text{σταθερό} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= -\mathbf{U} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (D\nabla c) + r_c \\ D &= \text{σταθερό} \end{aligned} \right\}$$

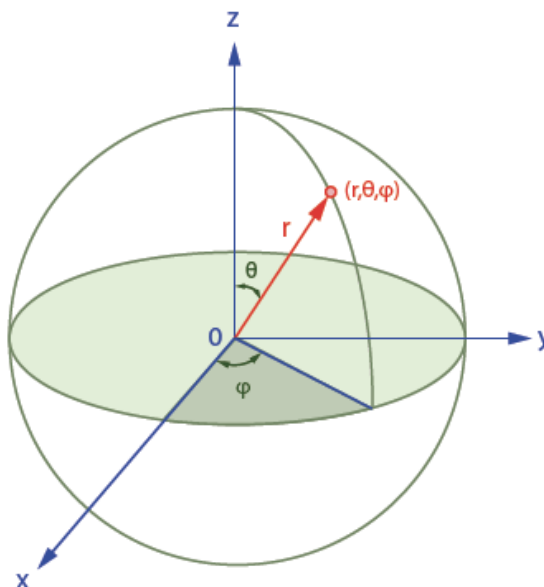
$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{U} \cdot \nabla c + D\nabla^2 c + r_c \quad (6.258)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση μεταγωγής-διασποράς-αντίδρασης.

6.9.2 Σφαιρικές και κυλινδρικές συντεταγμένες

Για επίλυση προβλημάτων μεταφοράς γραμμομοριακής συγκέντρωσης σε σφαιρικά ή κυλινδρικά συστήματα, η εξίσωση (6.258) πρέπει να γραφεί στις αντιπροσωπευτικές συντεταγμένες. Σε σφαιρικές συντεταγμένες, όπως ορίζονται στο Σχήμα 6.22, η εξίσωση (6.258) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & - \left[u_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} + \frac{u_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial c}{\partial \phi} \right] \\ & + D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right] + r_c \end{aligned} \quad (6.259)$$



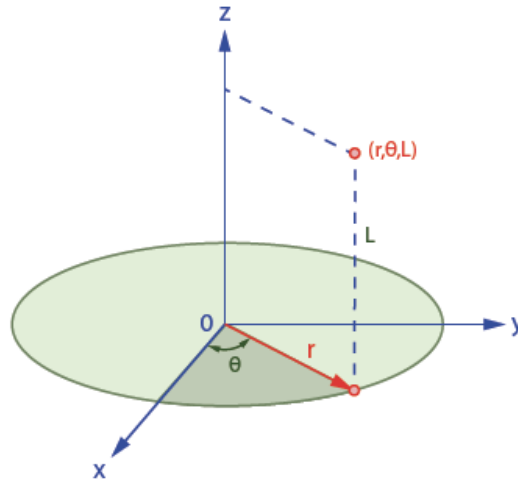
Σχήμα 6.22: Ορισμός των σφαιρικών συντεταγμένων r , θ και ϕ .

Αν η συγκέντρωση είναι συνάρτηση μόνο της συντεταγμένης r (σφαιρική συμμετρία), τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_r \frac{\partial c}{\partial r} + D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r_c \quad (6.260)$$

Σε κυλινδρικές συντεταγμένες όπως ορίζονται στο Σχήμα 6.23, η εξίσωση (6.258) παίρνει τη μορφή:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_r \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} - u_z \frac{\partial c}{\partial z} + D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] + r_c \quad (6.261)$$



Σχήμα 6.23: Ορισμός των κυλινδρικών συντεταγμένων r , θ και L .

Αν υπάρχει κυκλική συμμετρία και η ροή είναι κατά μήκος του κυλίνδρου, τότε:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u_z \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r_c \quad (6.262)$$