



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
GR 731 00, Χανιά
ΕΛΛΑΣ

Νικόλαος Π. Νικολαΐδης, Ph.D., P.E., QEP
Καθηγητής
Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής
και Αποκατάστασης Εδαφών

Τηλ **+30-821-028413**
Φαξ **+30-821-037474**

Μ-Π 421 **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ** **ΜΟΝΤΕΛΑ**

Σημειώσεις

Καθηγητής Νικόλαος Νικολαΐδης
nikolaos.nikolaidis@enveng.tuc.gr

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

- A. Σχετικά με το μάθημα**
- B. Θεωρία Συστημάτων**
- Γ. Παραδείγματα**
- Δ. Κατηγορίες Μοντέλων**

A. Σχετικά με το μάθημα

- Περιγραφή
- Θέματα
- Βαθμολογία
- Βιβλίο / Σημειώσεις

Γιατί πρέπει να κατανοούμε τα προβλήματα του περιβάλλοντος;

- Πρόβλεψη καταστροφών.
- Αποκατάσταση του περιβάλλοντος
- Διαχείριση φυσικών συστημάτων
- Δημιουργία καινούριων τεχνολογιών περιβάλλοντος
- Προστασία της δημόσιας υγείας
- Άλλα.....

Τι θα σας δώσει αυτό το μάθημα;

Μεθοδολογία μελέτης περιβαλλοντικών συστημάτων (βάτραχος με 5 πόδια στην Μιννεσότα των ΗΠΑ).

- **Poll**

Σε 20 χρόνια από τώρα, τί θέση νομίζεται ότι θα έχετε στη δουλεία σας;

A. Διευθυντής εταιρείας

B. Η θέση σας είναι πολύ σημαντική, και αναντικατάστατη

Γ. Η θέση σας είναι σημαντική αλλά υπάρχουν αντικαταστάτες

Δ. Μια καθημερινή εργασία

- Lifelong learning – μαθαίνω εφ'όρου ζωής
- Αλλαγές επαγγέλματος
- Διεθνής ανταγωνιστικότητα (internet – χώρες όπως η Ινδία)
- Τί προφίλ και τί ικανότητες πρέπει να αποκτήσεις σαν Μηχ. Περιβάλλοντος για να αντεπεξέλθεις στις «δυσκολίες» του μέλλοντος
- Τα προβλήματα του περιβάλλοντος που θα συναντήσουμε στο μέλλον είναι ΑΓΝΩΣΤΑ

Η δουλειά των Εθνών (The Work of Nations) by Robert B. Reich

Η εκπαίδευση των Στρατηγικών Αναλυτών περιλαμβάνει την εκμάθηση τεσσάρων βασικών ικανοτήτων (basic skills):

1. Capacity for abstraction – Δυνατότητα Σύνθεσης
2. Systems thinking – Ολοκληρωτική Λογική συστήματος
3. Experimentation – Πειραματισμός
4. Collaboration – Συνεργασία

Β. Θεωρία Συστημάτων

Σύστημα (ή οικοσύστημα) είναι ένα κομμάτι από το περιβάλλον που μπορεί να διαχωριστεί από το σύνολο με φυσικά ή ιδεατά όρια.

Όταν το σύστημα έχει οριοθετηθεί, τότε μπορούμε να κάνουμε ισοζύγια μαζών και να αναλύσουμε την κατάσταση του συστήματος σχετικά με μια ή και περισσότερες χημικές ενώσεις. Το σχήμα 1 μας δείχνει περιγραφικά τα κομμάτια ενός συστήματος.



Σχήμα 1: Ιδεατή περιγραφή ενός συστήματος.

Κάθε σύστημα έχει τις εισερχόμενες μάζες (inputs) και τις εξερχόμενες μάζες (outputs) που μπαίνουν και βγαίνουν από τα όρια του συστήματος. Αυτές οι μάζες μεταβάλλονται μέσα στο σύστημα μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Αυτές οι μεταβολές καθορίζονται μέσα από διαφόρους παραμέτρους του συστήματος που εκπροσωπούν τις διεργασίες. Τέλος κάθε σύστημα έχει τις μεταβλητές του που καθορίζουν την κατάσταση της αλλαγής του. Ο **θερμοδυναμικός νόμος** της διατήρησης της μάζας για το σύστημα μπορεί να γραφτεί:

$$g(x, y, z; \theta) = 0$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί να λυθεί ως προς τις **εκροές y** και να μας δώσει το μαθηματικό ισοδύναμο η μοντέλο του συστήματος:

$$y = f(x, z; \theta)$$

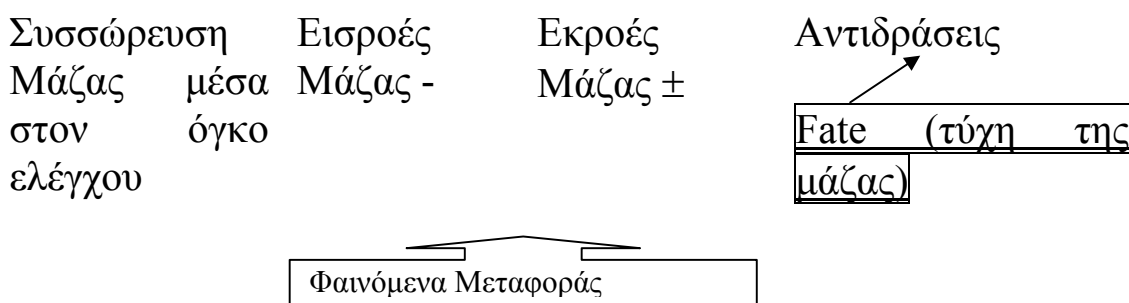
Ο ορισμός «μοντέλου περιβάλλοντος» δίνεται ως ακολούθως:

1. Μοντέλο είναι ένα κατασκεύασμα που ποσοστοποιεί, και που περιγράφει ή είναι ανάλογο χημικών, φυσικών ή βιολογικών φαινομένων.
2. Μοντέλο είναι μια μαθηματική περιγραφή της συμπεριφοράς ενός φυσικού συστήματος.

Η δημιουργία μοντέλων περιβάλλοντος είναι απαραίτητη για 3 λόγους:

1. Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των χημικών ενώσεων σε υπόγεια νερά και νερά επιφανείας και η συσχέτισή τους με το βαθμό τοξικότητας.
2. Για να κατανοήσουμε τον τρόπο μεταφοράς και μετάλλαξης των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον.
3. Διαχείριση φυσικών και τεχνητών συστημάτων για την πρόγνωση της συμπεριφοράς τους και για την πρόληψη επικινδύνων καταστάσεων.

Το **ισοζύγιο μάζας** είναι ένα λογιστικό ισοζύγιο συσσώρευσης, εισροών, εκροών και αντιδράσεων, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



Με βάση το ισοζύγιο μάζας μπορούμε να δημιουργήσουμε μοντέλα για την προσομοίωση φυσικών συστημάτων. Ο πίνακας 2.1 παρουσιάζει τα στάδια δημιουργίας μοντέλων.

Πίνακας 2.1: Στάδια δημιουργίας μοντέλων

1. Conceptualization μοντέλου – επιλογή τρόπου προσομοίωσης
2. Δημιουργία μοντέλου – κωδικοποίηση
3. Βαθμονόμηση- Calibration
4. Αξιολόγηση (Επαλήθευση) – Verification
5. Αξιοπιστία μοντέλου – Validation (robustness)
6. Post – Audit (σύγκριση προβλέψεων με δεδομένα στο μέλλον)
7. Ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity)
8. Ανάλυση αβεβαιότητας (uncertainty)

Βαθμονόμηση Μοντέλου (Model Calibration)

- Ορισμός: Επιλογή των θ'_s , ώστε y_i (προσομοίωσης) = y_i (παρατήρησης)

$$\varepsilon_i = y_i(s) - y_i(0)$$

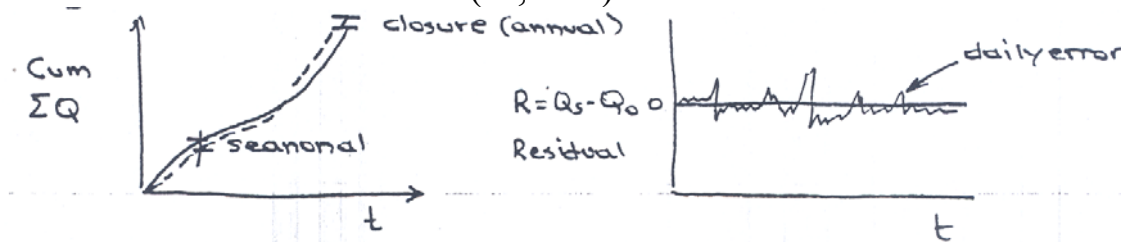
Προσδιορισμός παραμέτρων

$$\min \quad \varepsilon = \sum_{i=1}^n (y_i(s) - y_i(o))^2$$

- Δεδομένα που απαιτούνται
 1. Φορτία (Loadings)
 2. Οριακές συνθήκες
 3. Φυσικά δεδομένα (εδάφος, τοπογραφία κ.α.)
 4. Χημικά δεδομένα
 5. Μετεωρολογικά δεδομένα
- Δοκιμή της καταλληλότητας της προσαρμογής (Goodness of fit)

Καθιστώ κριτήρια προτού αρχίσω τη βαθμονόμηση

Ποικίλα στατιστικά τεστ (χ^2 , κ.α.)



Επαλήθευση Μοντέλου (Verification)

Αξιοπιστία Μοντέλου (Validation)

Σύγκριση προβλέψεων με δεδομένα στο μέλλον (Post Audit)

Ανάλυση ευαισθησίας (Sensitivity Analysis)

Ανάλυση αβεβαιότητας (Uncertainty Analysis)

Γ. Παραδείγματα

Παράδειγμα 1: Μοντελοποίηση των ιόντων Cu(II) σε ποτάμι

Κριτήρια ποιότητας του νερού

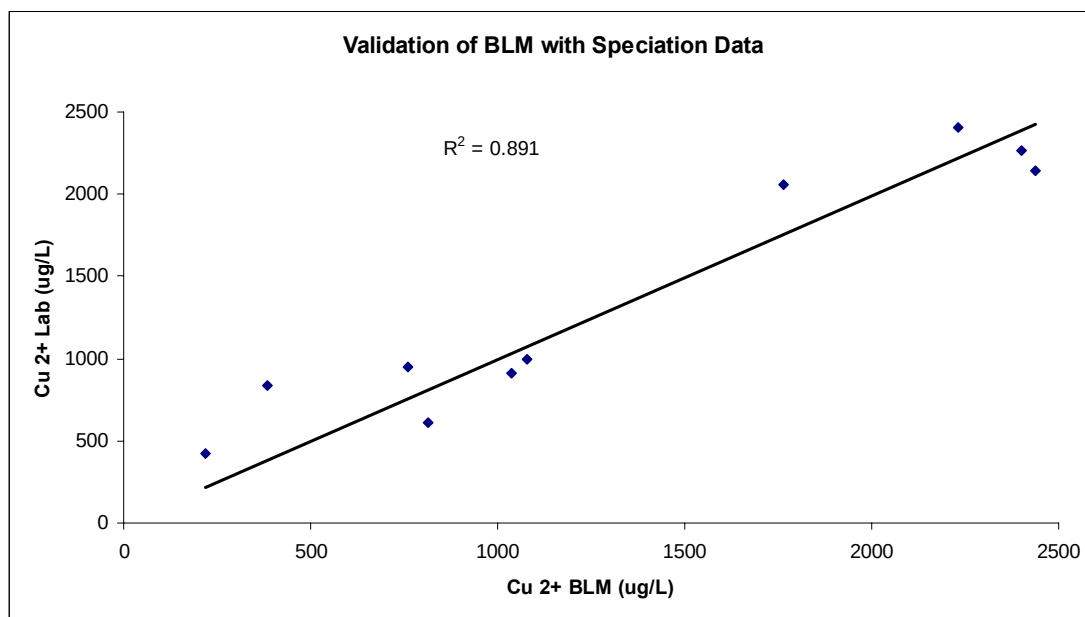
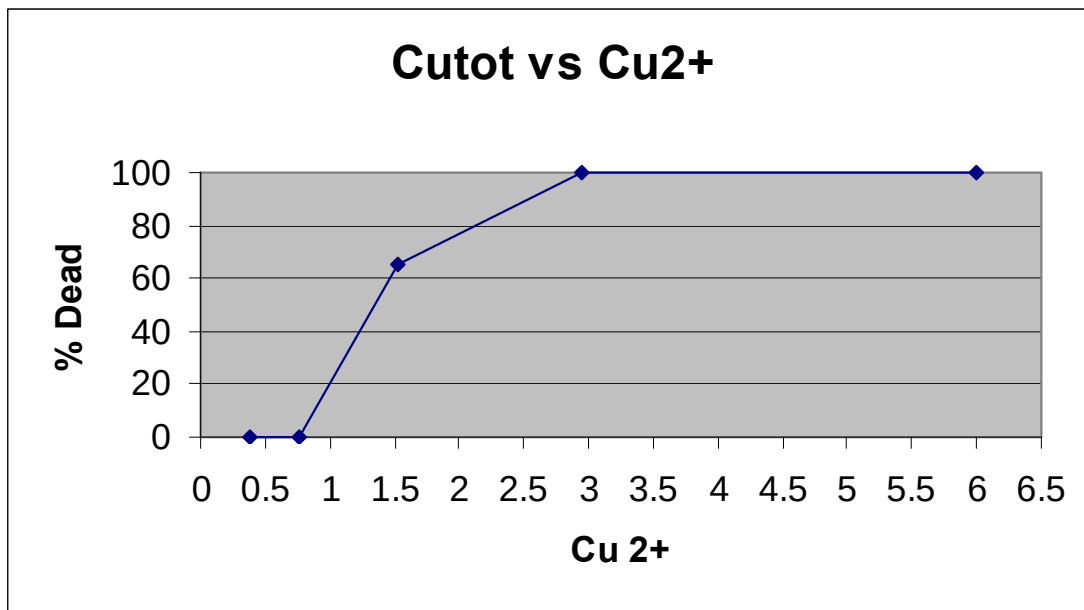
- $\text{Cu}_{\text{TOT}} = 5 \text{ } \mu\text{g/l}$ (διαλελυμένο - $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ φίλτρου), για μακροχρόνια τοξικότητα,
- $\text{Cu}_{\text{TOT}} \geq 14 \text{ } \mu\text{g/l}$ για άμεση τοξικότητα (θάνατος των ασπόνδυλων οργανισμών).

Μας ενδιαφέρουν τα ιόντα Cu^{+2} , επηρεάζουν κυρίως τα ασπόνδυλα *Daphnia pulex*.

Οργανικές και ανόργανες ουσίες δημιουργούν σύμπλοκα με τον ιονικό χαλκό και μειώνουν την τοξικότητα του.

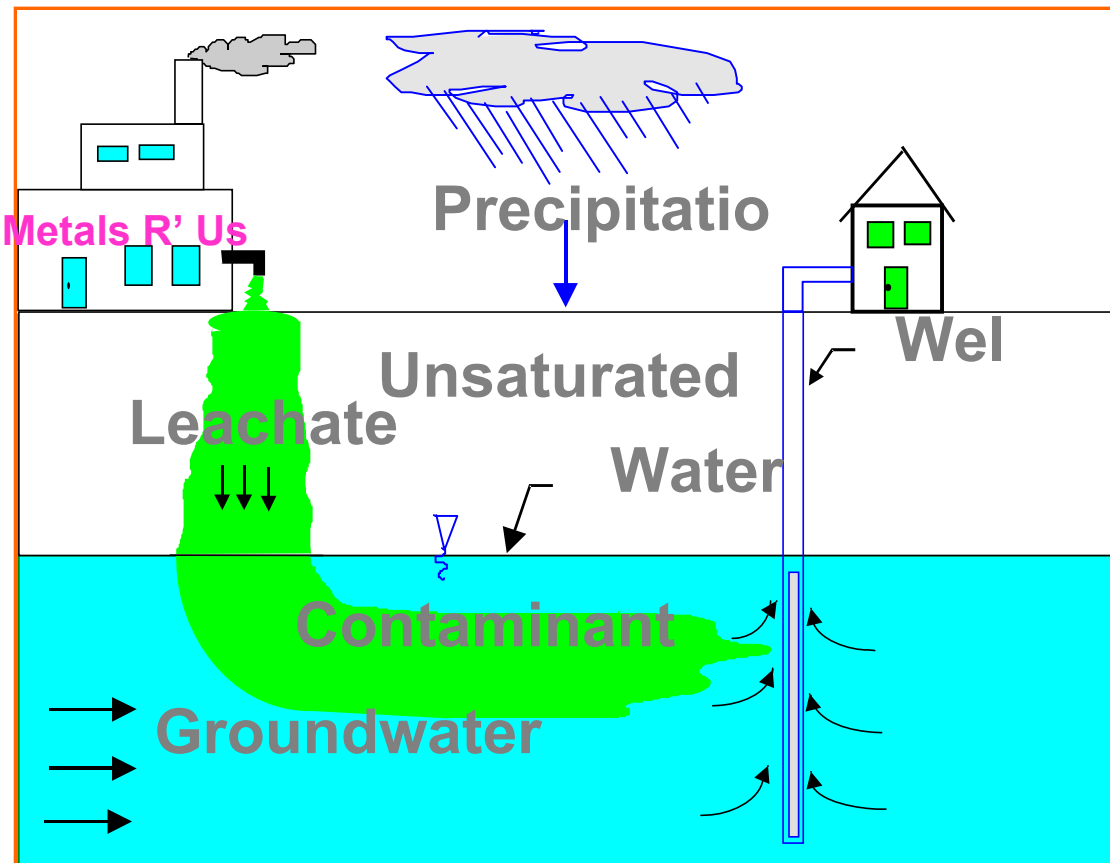






Μετακινείται η μάζα του χαλκού στο ποτάμι και να βρεθεί η ιονική μορφή του χαλκού Cu^{+2} (εύρεση μοντέλου) καθώς και οι αντιδράσεις του χαλκού.

Παράδειγμα 2: Ανάπτυξη της κινητικότητας που παρατηρείται σε ειδικές περιοχές, και κριτήρια καθαρισμού των βαρέων μετάλλων

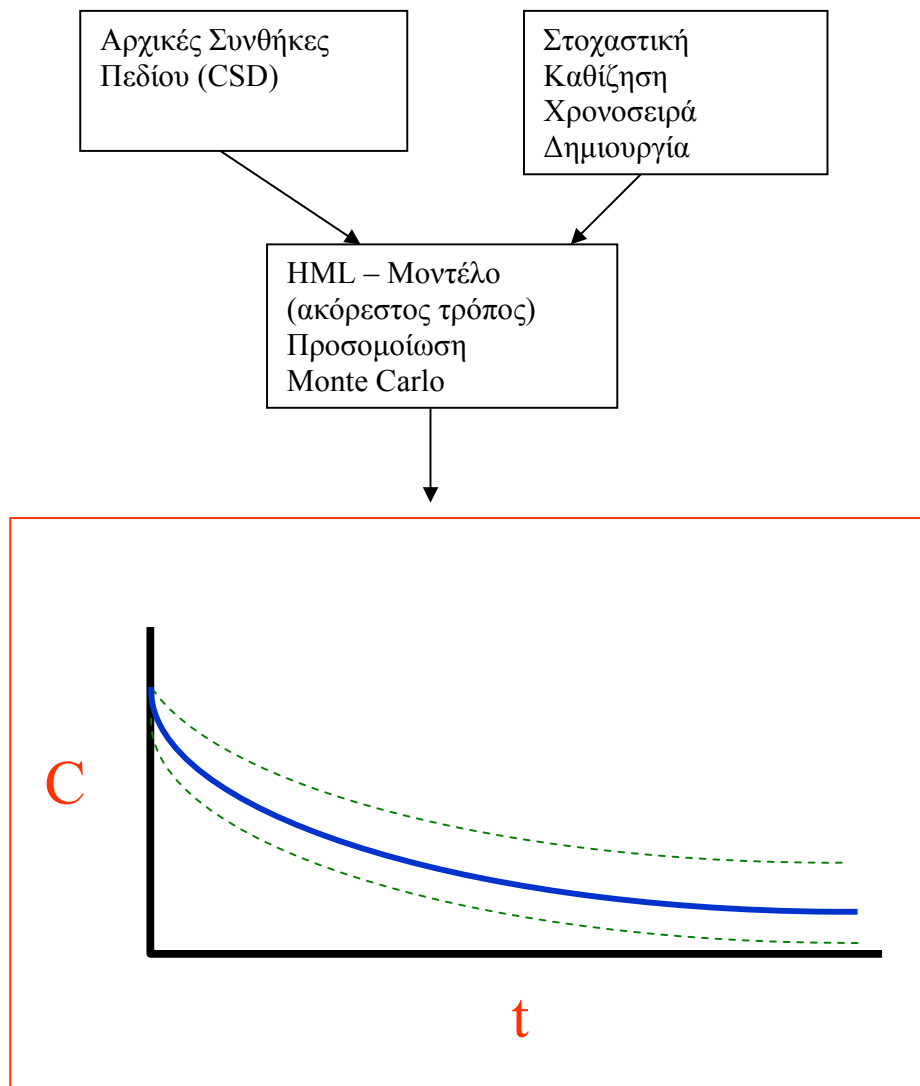


$$GA_{\text{areas}} = \text{DWC}$$

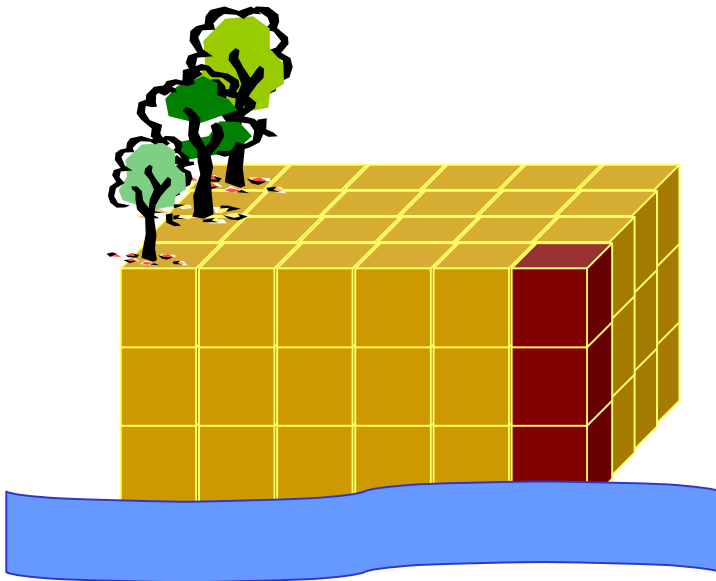
$$GB_{\text{areas}} = 10 * \text{DWC}$$

$$\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right)_{\text{residual contamination}} = f(C_{\text{leachate}})$$

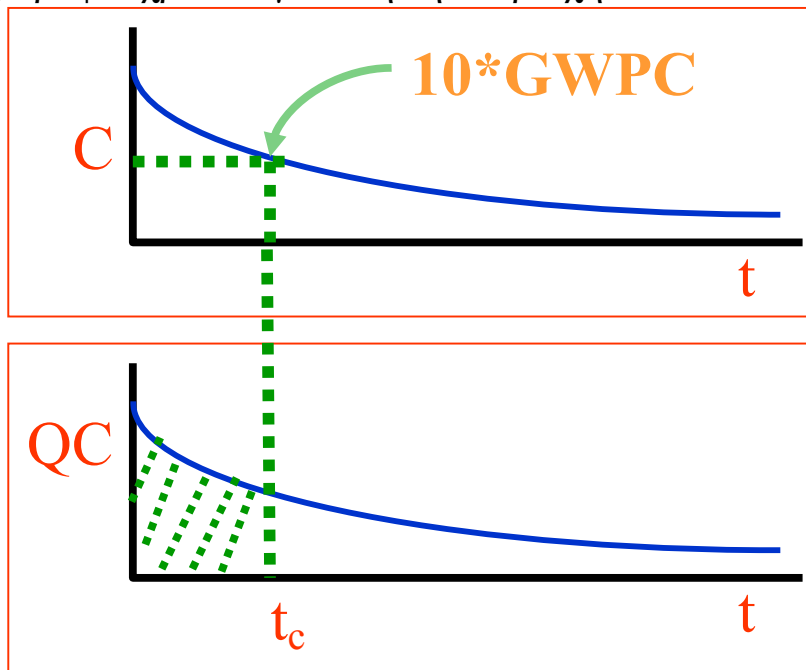
Μοντελοποίηση πεδίου (Site Modeling)



Πραγματοποιώ διεργασία για κάθε κελί.

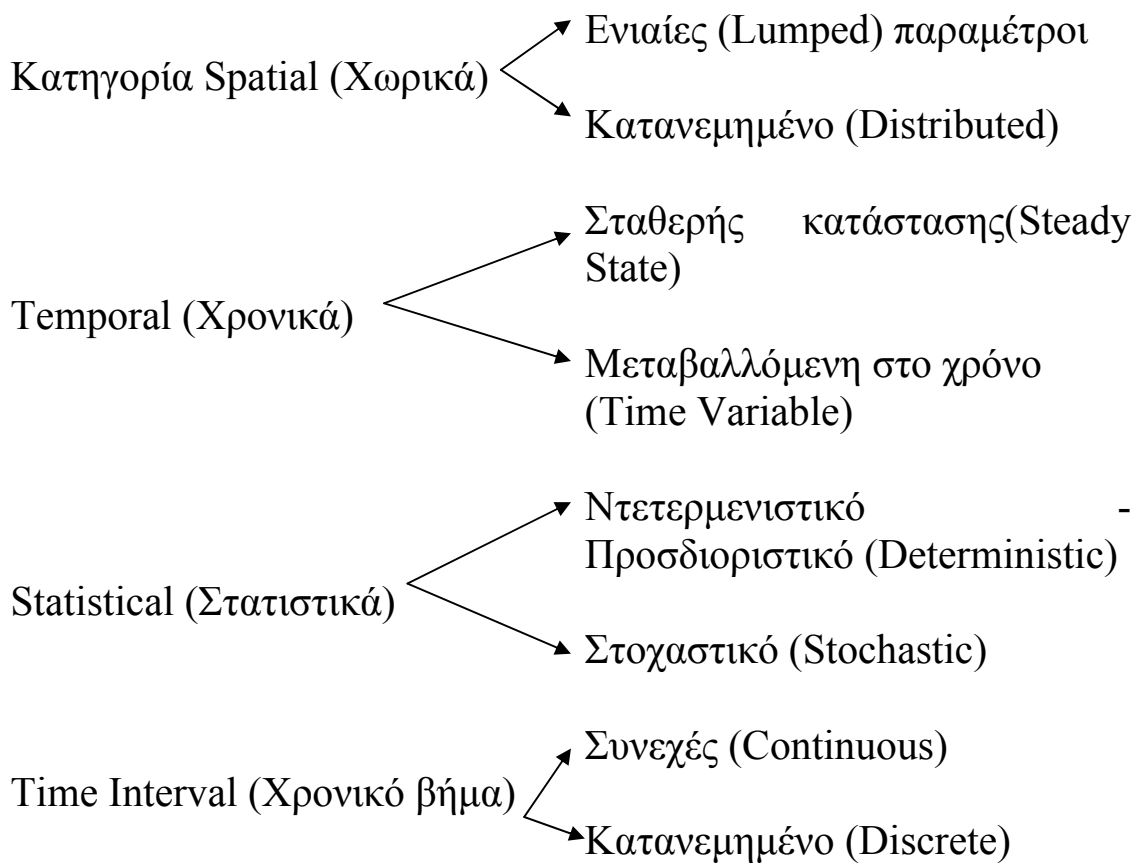


Ανάπτυξε ένα κατά μέσο όρο **flow weighted** συγκέντρωσης V_s προφίλ χρόνου για όλη την περιοχή



$$\text{Cleanup Level} = \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right)_{\text{initial}} - \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right)_{\text{to be cleaned up}}$$

Δ. Κατηγορίες Μοντέλων



■

- **Χωρικής βάσης: Ενιαίες παράμετροι –Κατανεμημένο**

Ενιαίες παράμετροι: Τα μοντέλα αυτά βασίζονται στην υπόθεση της ομοιόμορφης κατανομής στην επιφάνεια της λεκάνης απορροής των μεγεθών εισόδου και εξόδου.

Κατανεμημένο: Τα μοντέλα αυτά βασίζονται στην υπόθεση της χωρικής κατανομής στην επιφάνεια της λεκάνης απορροής των μεγεθών εισόδου και εξόδου και περιλαμβάνουν τον διαχωρισμό της λεκάνης απορροής σε τμήματα με ανομοιόμορφα τοπογραφικά ή άλλα χαρακτηριστικά.

- **Χρονική βάση:** Σταθερή κατάσταση (Steady State) – Μεταβαλλόμενη στον χρόνο.

- **Στατιστική:** Προσδιοριστικά – Στοχαστικά

Προσδιοριστικά: Οι εξισώσεις των μοντέλων αυτών απεικονίζουν κατά προσέγγιση τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην λεκάνη.

Στοχαστικά: Οι εξισώσεις των μοντέλων αυτών απεικονίζουν τις στοχαστικές ιδιότητες των μεταβλητών της εισόδου και της εξόδου του υδρολογικού συστήματος.

- **Χρονικό Βήμα:** Συνεχές - Κατανεμημένο

Μοντέλο που προσεγγίζει την πραγματικότητα

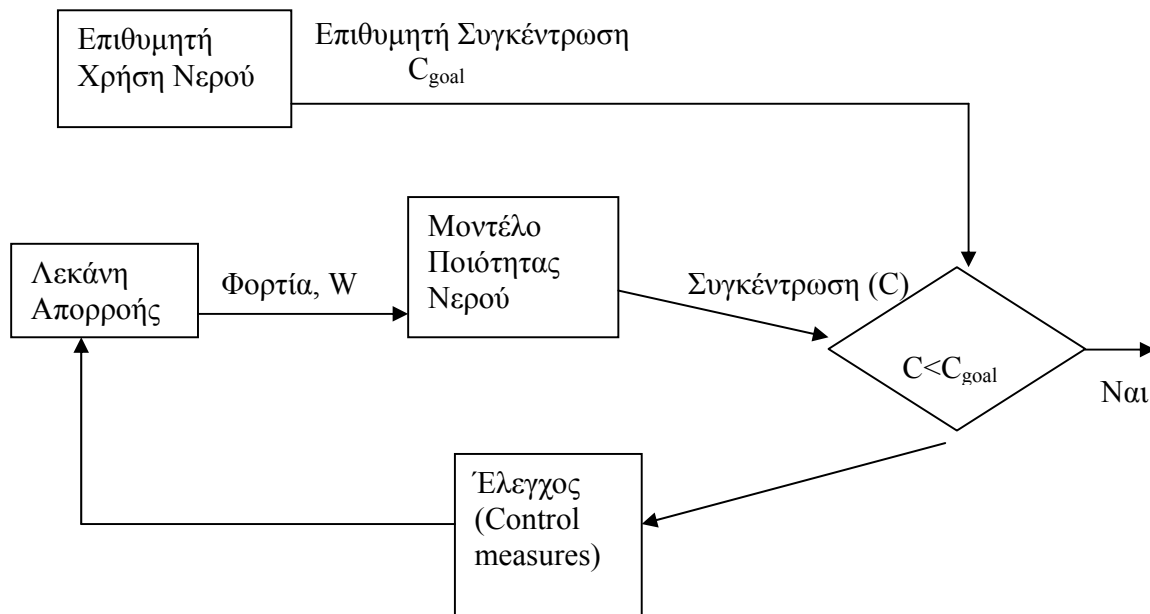
Δυναμικό – Στοχαστικό – Κατανεμημένες παραμέτρους – μη γραμμικό – Συνεχές

Εύκολο στην ανάλυση

Στατικό – Ντετερμινιστικό – ενιαίες παραμέτρους- γραμμικό

1.3 Κριτήρια Διαχείρισης

Διαδικασία διαχείρισης ποιότητας νερού



Στόχος Διαχείρισης

- Προστασία
 - Ανθρώπινης υγείας
 - Περιβάλλοντος
- Κριτήρια Ποιότητας Νερού (Water Quality Criteria)
- Κριτήρια προστασίας της ανθρώπινης υγείας (Human Health Criteria) (Πόσιμο Νερό MCL)
- Πρότυπα Αποκατάστασης (Remediation Standards)

Πίνακας 1.3: Κριτήρια Ποιότητας Νερού και οξέων και χρονικά επίπεδα ευαισθησίας για διάφορα τοξικά

24

Table 1.3 Water Quality Criteria and Acute and Chronic Threshold Levels for Various Toxicants^{1,1}

	WQ Criteria, Concentrations in µg l ⁻¹						Human Health Criteria, units per liter				
	Priority Pollutant	Carcinogen	Fresh Acute Criteria	Fresh Chronic Criteria	Marine Acute Criteria	Marine Chronic Criteria	Water and Organisms	Organisms Only	Drinking Water MCL	Date/Reference ^a	Number of States with Aquatic Life Standard
Acenaphthene	Y	N	1,700. ^b	520. ^b	970. ^b	710. ^b				1980/FR	1
Acrolein	Y	N	68. ^b	21.	55. ^b		320 µg'	780 µg'		1980/FR	1
Acrylonitrile	Y	Y	7,550. ^b	2,600. ^b			0.058 µg'	0.65 µg'		1980/FR	16
Aldrin	Y	Y	3.0		1.3		0.074 ng'	0.079 ng'		1980/FR	16
Alkalinity	N	N		20,000.						1976/RB	
Ammonia	N	N								1985/FR	24
Antimony	Y	N	88. ^b	30. ^b	1,500	500	146. µg	45,000. µg		1980/FR	1
Arsenic	Y	Y					2.2 ng'	17.5 ng'	0.05 mg	1980/FR	21
Arsenic (pent)	Y	Y	850. ^b		2,319. ^b					1985/FR	21
Arsenic (tri)	Y	Y	360.	190.	69.	36.				1985/FR	21
Asbestos	Y	Y					30 kf L ⁻¹		7 mfl.	1980/FR	
Bacteria	N	N							<1/100ml	1986/FR	56
Barium	N	N					1 mg'		2.0 mg'	1976/RB	8
Benzene	Y	Y	5,300. ^b		5,100. ^b	700.	0.66 µg'	40. µg'	5 µg'	1980/FR	1
Benzidine	Y	Y	2,500. ^b				0.12 ng'	0.53 ng'		1980/FR	6
Beryllium	Y	Y	130. ^b	5. ^b			3.7 ng'	64. ng'	4 µg	1980/FR	8
BHC	Y	N	100. ^b		0.44 ^b					1980/FR	
Cadmium	Y	N	3.9. ^f	1.1 ^f	43.	9.3	10. µg		0.005 mg	1985/FR	21
Carbon tetrachloride	Y	Y	35,200. ^b		50,000. ^b		0.4 µg'	6.94 µg'	5 µg'	1980/FR	1
Chlordane	Y	Y	2.4	0.0043	0.09	0.004	0.46 ng'	0.48 ng'	2 µg'	1980/FR	12
Chlorinated benzenes	Y	Y	250. ^b	50. ^b	160. ^b	129.	488. µg ^b		75-100 µg'	1980/FR	1
Chlorinated naphthalenes	Y	N	1,600. ^b		7.5 ^b					1980/FR	1
Chlorine	N	N	19.	11.	13.	7.5				1985/FR	21
Chloroalkyl ethers	Y	N	238,000. ^b							1980/FR	1
Chloroethyl ether (bis-2)	Y	Y					0.03 µg'	1.36 µg'		1980/FR	
Chloroform	Y	Y	28,900. ^b	1,240. ^b			0.19 µg'	15.7 µg'	100 µg'	1980/FR	1
Chlorophenol, 2-	Y	N	4,380. ^b							1980/FR	1
Chlorophenol, 4-	N	N			29,700 ^b					1980/FR	
Chlorophenoxy herbicides (2,4,5,-TP)	N	N					10. µg		50 µg'	1980/FR	
Chlorophenoxy herbicides (2,4-D)	N	N					100. µg		70 µg'	1976/RB	7
Chloropyrifos	N	N	0.083	0.041	0.011	0.0056				1986/FR	
Chloro-4 methyl-3 phenol	N	N	30. ^b							1980/FR	
Chromium (hex)	Y	N	16.	11.	1,100.	50.	50. µg		0.10 mg	1985/FR	24
Chromium (tri)	Y	N	1,700. ^f	210. ^f	10,300. ^b		170. mg	3,433. mg	0.10 mg	1985/FR	24
Color	N	N								1976/RB	
Copper	Y	N	18. ^f	12. ^f	2.9				1.3 mg	1985/FR	20
Cyanide	Y	N	22.	5.2	1.		200. µg		0.2 mg	1985/FR	23
DDT	Y	Y	1.1	0.001	0.13	0.001	0.024 ng'	0.024 ng'		1980/FR	16
DDT metabolite (DDE)	Y	Y	1,050. ^b		14. ^b					1980/FR	
DDT metabolite (TDE)	Y	Y	0.6 ^b		3.6 ^b					1980/FR	
Demeton	Y	N		0.1		0.1				1976/RB	
Dibutylphthalate	Y	N					3.5. mg	154. mg		1980/FR	
Dichlorobenzenes	Y	N	1,120. ^b	763. ^b	1,970. ^b		400. µg	2.6 mg	0.075 0.6 mg'	1980/FR	1
Dichlorobenzidine	Y	Y					0.01 µg'	0.020 µg'		1980/FR	1
Dichloroethane 1,2	Y	Y	118,000. ^b	20,000. ^b	113,000. ^b		0.94 µg'	243. µg'	5 µg'	1980/FR	1
Dichloroethylenes	Y	Y	11,600. ^b		224,000. ^b		0.033 µg'	1.85 µg'	7-100 µg'	1980/FR	1
Dichlorophenol 2,4	Y	N	2,020. ^b	365 ^b			3.09 mg			1980/FR	1
Dichloropropane	N	N	23,000. ^b	5,700. ^b	10,300. ^b	3,040. ^b			5 µg'	1980/FR	1
Dichloropropene	Y	N	6,060. ^b	244. ^b	790. ^b		87. µg	14.1 mg		1980/FR	1
Dieldrin	Y	Y	2.5	0.0019	0.71	0.0019	0.071 ng'	0.76 ng'		1980/FR	16

(continued)

Survey of Numerical Criteria
CTDEP Remediation Standard Regulations
Appendices A, B, C, D, E, and F
Promulgated January 30, 1996

Media	Soil				Ground Water/Surface Water				Soil Vapor	
Regulatory Criteria by Media Type/(DEP Abbreviation)	RES DEC (mg/kg)	I/C DEC (mg/kg)	GA/GAA PMC (mg/kg)	GB PMC (mg/kg)	GA/GAA GWPC (ug/L)	SWPC (ug/L)	RES VC (ug/L)	I/C VC (ug/L)	RES VC (ppm)	I/C VC (ppm)
Volatile Organic Substances										
Acetone (ACT)	500	1000	14	140	700	NE	50000	50000	2400	8
Acrylonitrile	1.1	11	0.01	0.1	0.5	20	NE	NE	NE	
Benzene (BZ)	21	200	0.02	0.2	1	710	215	530	1	
Bromoform	78	720	0.08	0.8	4	10800	920	3800	1.5	
2-Butanone (MEK)	500	1000	8	80	400	NE	50000	50000	2400	8
Carbon tetrachloride (CTC)	4.7	44	0.1	1	5	132	16	40	1	
Chlorobenzene (CBZ)	500	1000	2	20	100	420000	1800	6150	31	
Chloroform (CFM)	100	940	0.12	1.2	6	14100	287	710	4.5	
Dibromochloromethane	7.3	68	0.01	0.1	0.5	1020	NE	NE	NE	
1,2-Dichlorobenzene (2 DCB)	500	1000	3.1	3.1	600	170000	30500	50000	240	
1,3-Dichlorobenzene (3 DCB)	500	1000	12	120	600	26000	24200	50000	240	
1,4-Dichlorobenzene (4DCB)	26	240	1.5	15	75	26000	50000	50000	950	3
1,1-Dichloroethane (11DCA)	500	1000	1.4	14	70	NE	34600	50000	850	3
1,2-Dichloroethane (12DCA)	6.7	63	0.02	0.2	1	2970	21	90	1	
1,1-Dichloroethylene (11DCE)	1	9.5	0.14	1.4	7	96	1	6	1	
cis-1,2-Dichloroethylene	500	1000	1.4	14	70	NE	NE	NE	NE	
trans-1,2-Dichloroethylene (TDCE)	500	1000	2	20	100	NE	NE	NE	NE	
1,2-Dichloropropane (DCPA)	9	84	0.1	1	5	NE	14	60	1	
1,3-Dichloropropane (DCPE)	3.4	32	0.01	0.1	0.5	34000	6	25	1	
Ethylbenzene (EBZ)	500	1000	10.1	10.1	700	580000	50000	50000	1650	5
Ethylene dibromide (EDB)	0.007	0.067	0.01	0.1	0.05	NE	4	16	1	
Methyl-tert-butyl-ether (MTBE)	500	1000	2	20	100	NE	50000	50000	1000	3
Methyl isobutyl ketone (MIBK)	500	1000	7	14	350	NE	50000	50000	140	
Methylene chloride (MC)	82	760	0.1	1	5	48000	50000	50000	1200	2
Styrene	500	1000	2	20	100	NE	580	2065	8	
1,1,1,2-Tetrachloroethane	24	220	0.02	0.2	1	NE	12	50	1	
1,1,1,2,2-Tetrachloroethane	3.1	29	0.01	0.1	0.5	110	23	100	1	
Tetrachloroethylene (PCE)	12	110	0.1	1	5	88	1500	3820	11	
Toluene (TL)	500	1000	20	67	1000	4000000	23500	50000	760	2
1,1,1-Trichloroethane (TCA)	500	1000	4	40	200	62000	20400	50000	1310	4
1,1,2-Trichloroethane	11	100	0.1	1	5	1260	8000	19600	40	
Trichloroethylene (TCE)	56	520	0.1	1	5	2340	219	540	7	
Vinyl chloride (VC)	0.32	3	0.04	0.4	2	15750	2	2	1	
Xylenes (XYL)	500	1000	19.5	19.5	530	NE	21300	50000	500	1
Total Petroleum Hydrocarbons	500	2500	500	2500	500	NE	NE	NE	NE	
Inorganic Substances			TCLP/SPLP (mg/L)							
Antimony (Sb)	27	8200	*0.006	*0.06	6	86000	NE	NE	NE	
Arsenic (Ar)	10	10	*0.05	*0.5	50	4	NE	NE	NE	
Asbestos	NE	NE	*NE	*NE	7 (mfl)	7 (mfl)	NE	NE	NE	
Barium (Ba)	4700	140000	*1	*10	1000	NE	NE	NE	NE	
Beryllium (Be)	2	2	*0.004	*0.04	4	4	NE	NE	NE	
Cadmium (Cd)	34	1000	*0.005	*0.05	5	6	NE	NE	NE	
Chromium, trivalent (Cr+3)	3900	51000	*NE	*NE	NE	1200	NE	NE	NE	
Chromium, hexavalent (Cr+6)	100	100	*NE	*NE	NE	110	NE	NE	NE	
Chromium, total (Cr)	NE	NE	*0.05	*0.5	50	NE	NE	NE	NE	
Copper (Cu)	2500	76000	*1.3	*13	1300	48	NE	NE	NE	
Cyanide (Cn)	1400	41000	*NE	*NE	200	52	NE	NE	NE	
Cyanide (by SPLP Only) (Cn)	NE	NE	*0.2	*2	NE	NE	NE	NE	NE	
Lead (Pb)	500	1000	*0.015	*0.15	15	13	NE	NE	NE	
Mercury (Hg)	20	610	*0.002	*0.02	2	0.4	NE	NE	NE	
Nickel (Ni)	1400	7500	*0.1	*1	100	880	NE	NE	NE	
Selenium (Se)	340	10000	*0.05	*0.5	50	50	NE	NE	NE	
Silver (Ag)	340	10000	*0.036	*0.36	36	12	NE	NE	NE	
Thallium (Ti)	5.4	160	*0.005	*0.05	5	63	NE	NE	NE	
Vanadium (V)	470	14000	*0.05	*0.5	50	NE	NE	NE	NE	
Zinc (Zn)	20000	610000	*5	*50	5000	123	NE	NE	NE	

1.2 Κατηγορίες ρύπανσης

- Ποιός είναι ο ρόλος του Μηχ. Περιβάλλοντος;
 - Κατανόηση διεργασιών
 - Αποκατάσταση Περιβάλλοντος
 - Διαχείριση Περιβ. Συστημάτων
- Μέγεθος ανθρώπινης παρέμβασης στο Περιβάλλον
 - Παγκόσμια κλίμακα(global problems)
 - *Φαινόμενο του θερμοκηπίου
 - *Οξινή βροχή
 - *Οπή του όζοντος
 - Διακρατική κλίμακα (Transboundary problems)
 - *Ρύπανση ποταμών
 - *Οξινή βροχή
 - Κλίμακα λεκάνης απορροής
 - *Αγροτική ρύπανση
 - *Βιομηχανική ρύπανση
 - Ρύπανση Εδαφών και Υπογείων Νερών
 - *Τοπική κλίμακα
- Κατηγορίες ρυπαντών
 - Τοξικές οργανικές ουσίες
 - Συμβατικοί ρυπαντές
 - Ανόργανες τοξικές ουσίες

- Κατηγορίες Τοξικών Οργανικών Ουσιών

- A. Βιομηχανικά Χημικά

- Πλαστικές ουσίες (Plastics)

- Διαλύτες (Solvents – Chlorinated Benzenes)

- Waxes και Cleaners (Chlorinated Paraffins)

- PCB – μετασχηματιστές

- B Υδρογονάνθρακες (Hydrocarbons)

- Γ. Αγροτικά χημικά

- Παρασιτοκτόνα (pesticides)

- Εντομοκτόνα (insecticides)

- Γεωργικά φάρμακα (herbicides)

- DDT, malathion κ.α.

- Ακαριαία Τοξικότητα (acute toxicity)

- Χρόνια Τοξικότητα (chronic toxicity)

- Βιοδιάσπαση

- Κατηγορίες Συμβατικών Ρυπαντών

- A. C – BOD, COD

- B. P, N – ευτροφισμός

- Γ. Fe, άλλα nutrients.

- Κατηγορίες Ανόργανων Τοξικών Ουσιών

- A. Βαρέα Μέταλλα και Μεταλλοειδή

Cr, Pb, Ni, Cu, Zn

As, Se

Cr⁺⁶, As → καρκινοειδή

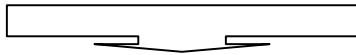
- B. Ραδιενεργά

Pu, U κ.α.

- Χρόνος παραμονής στις διάφορες δεξαμενές

- Έλλειψη βιοδιάσπασης

- Απορρόφηση στο χόμα



Αποκατάσταση περιβάλλοντος είναι δύσκολη



Πρόληψη ρύπανσης (Pollution Prevention)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

- 1. Φαινόμενα Μεταφοράς**
- 2. Χαρακτηριστικά Φαινομένων Μεταφοράς σε Φυσικά Συστήματα**
- 3. Απλά Μοντέλα Μεταφοράς**
- 4. Υπολογισμός Παραμέτρων**
- 5. Μεταφορά Ιζημάτων**

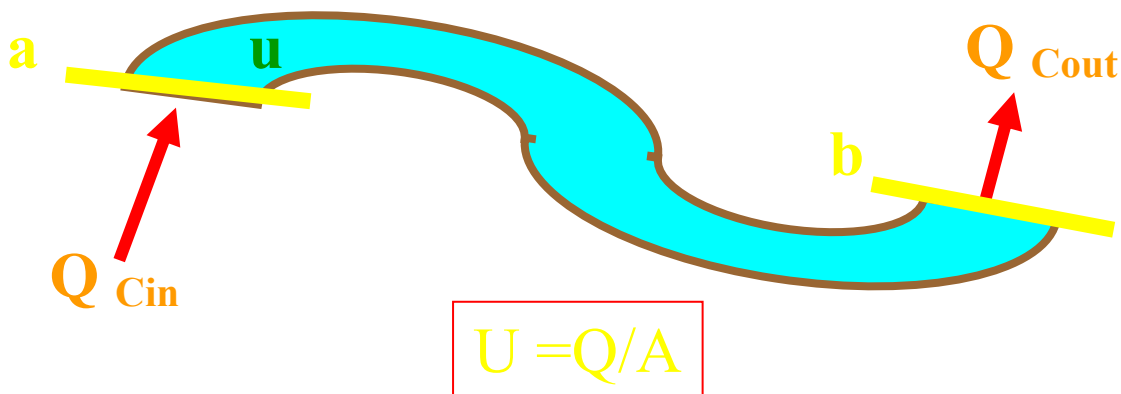
1. Φαινόμενα Μεταφοράς

Οι βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας ρυπαντών είναι:

- Συμμεταφορά (Advection)
- Διάχυση (Diffusion)
 - Μοριακή (Molecular)
 - Τυρβώδης (Turbulent)
- Διασκορπισμός ή υδροδυναμική διασπορά (Dispersion)

1.1 Εξισώσεις Συμμεταφοράς

Ας υποθέσουμε ένα ποτάμι



όπου Q = παροχή νερού

$\bar{u}$ = μέση ταχύτητα νερού

C = συγκέντρωση ρυπαντή

Ισοζύγιο μάζας:

$$\frac{\Delta(V \cdot C)}{\Delta t} = \text{Εισροές Μάζας} - \text{Εκροές Μάζας}$$

$$\text{Εισροές Μάζας} = Q C_{in} = \bar{u} A C_{in}$$

$$\text{Εκροές Μάζας} = Q C_{out} = \bar{u} A C_{out}$$

$$\frac{\Delta(V C)}{\Delta t} = Q C_{in} - Q C_{out}$$

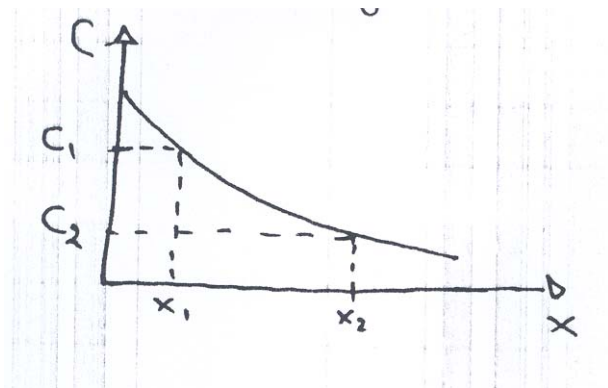
$$V = A \Delta x = \text{σταθερό}$$

$$\Delta C = C_{in} - C_{out}$$

οπότε:

$$V \frac{\Delta C}{\Delta t} = Q \Delta C \rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{Q}{V} \Delta C \rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{Q}{A} \frac{\Delta C}{\Delta x} \rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta t} = -u \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

Αλλά η συγκέντρωση μειώνεται με το χρόνο



και $\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_1 - C_2}{x_2 - x_1} > 0$ $u > 0$ αλλά το $\frac{\Delta C}{\Delta t} < 0$, επομένως

χρειάζεται διόρθωση

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x}$$

Επομένως οι εξισώσεις συµµεταφοράς είναι:

Στιγµιαία Ροή = $Q C$ (Instantaneous Flux)

Μεταβαλλόµενη στο χρόνο $\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x}$ (Time Variable)

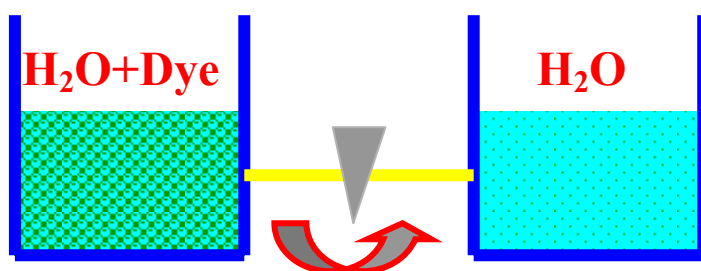
1.2 Εξισώσεις Διάχυσης και Διασποράς

Η μεταφορά λόγω διάχυσης και διασποράς οφείλεται στην ανάμιξη των ρυπαντών μέσα στην υγρή στήλη.

Η **Μοριακή διάχυση** οφείλεται στη μικροσκοπική κίνηση των μορίων λόγω της κινητικής τους ενέργειας.

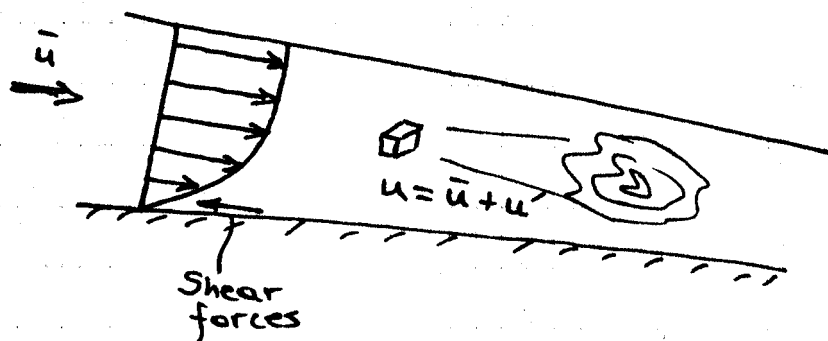
π.χ.

Συγκοινωνούντα Δοχεία

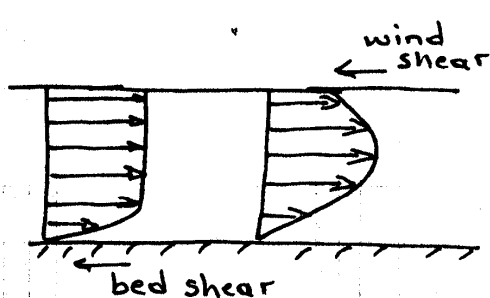


Η χρωστική ουσία θα διαχυθεί στο δοχείο B από το A λόγω της κινητικής ενέργειας (random walk) των μορίων της

Η **Τυρβώδης διάχυση** οφείλεται στη τυρβώδη ροή του νερού λόγω της μεταβαλλόμενης ταχύτητας του νερού και των δυνάμεων (shear forces) που ενεργούν στα τοιχώματα της ροής. π.χ. ροή ποταμού



Η Διασπορά οφείλεται στην ανταλλαγή της τυρβώδους διάχυσης με τα προφίλ της ταχύτητας νερού (velocity profiles), π.χ ροή ποταμού



Ο 1^{ος} νόμος Διάχυσης του Fick(1855)

Η στιγμιαία Παροχή Μάζας $\propto -\frac{dC}{dx}$

$J = -DA \frac{dC}{dx}$, όπου J : η Πυκνότητα Ροής της Μάζας (mass flux)

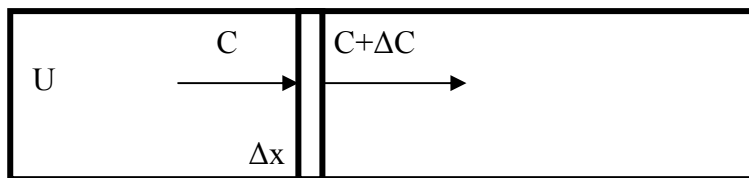
D : Συντελεστή Μοριακής Διάχυσης

K : Συντελεστής Τυρβώδους Διάχυσης

E : Συντελεστής Διασποράς

$$E \gg K \gg D$$

Η εξίσωση μη σταθεράς κατάστασης είναι η παρακάτω. Ας υποθέσουμε ένα λεπτό φιλμ σε μια διατομή ποταμού και να γράφουμε το ισοζύγιο μάζας ενός ρυπαντή.



$$\frac{\Delta(VC)}{\Delta t} = \left(-DA \frac{dC}{dx} \right) \Big|_x - \left(-DA \frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x+\Delta x}, \text{ επομένως}$$

$$\frac{\Delta(uC)}{\Delta t} = -DA \frac{dC}{dx} \Big|_x + DA \frac{dC}{dx} \Big|_x + DA \frac{dC}{dx} \Big|_{\Delta x} \Rightarrow$$

$$A\Delta x \frac{\partial C}{\partial t} = DA \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{\Delta x}$$

οπότε προκύπτει
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

ο 2^{ος} νόμος του Fick για μη σταθερή κατάσταση (non - steady state)

1.3 Δημιουργία μοντέλων

Υπάρχουν δυο τύποι μοντέλων. Ο ένας τύπος χρησιμοποιεί μερικές διαφορικές εξισώσεις (Partial Differential Equations – PDE) στη δημιουργία του ισοζυγίου μάζας και ο άλλος τύπος χρησιμοποιεί κανονικές / ολικές διαφορικές εξισώσεις (Ordinary Differential Equations – ODE)

PDE: Μονοδιάστατο μοντέλο

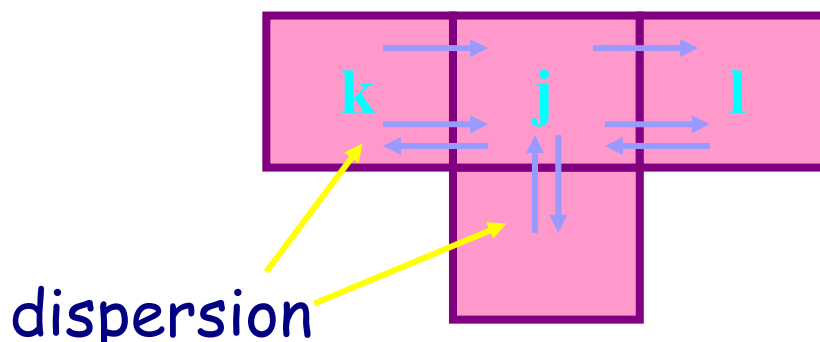
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Συσσώρευση = Συμμεταφορά + Διάχυση/Διασπορά

Τρισδιάστατο μοντέλο

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial x} - u_y \frac{\partial C}{\partial y} - u_z \frac{\partial C}{\partial z} + E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

ODE: Στηρίζεται στη δημιουργία κουτιών (Box models)



$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \underbrace{\sum Q_{j,k} C_k - \sum Q_{l,j} C_j}_{\text{Συμμεταφορά}} + \underbrace{\sum Q'_{j,k} C_k - \sum Q'_{l,j} C_j}_{\text{Διασπόρά}}$$

Εισροές – Εκροές Εισροές – Εκροές

Η παροχή διασποράς μπορεί να γραφτεί σε σχέση με τον ολικό συντελεστή διασποράς (bulk dispersion coefficient)

$$Q'_{j,k} = E'_{j,k} \cdot \frac{A_{j,k}}{l_{j,k}}, \text{ όπου } A: \text{ επιφάνεια}$$

l : μήκος

Υπάρχουν 3 είδη μοντέλων:

A) Μοντέλο διάχυσης / διασποράς (Completely Mixed System - CMS)

B) Μοντέλο συµµεταφοράς (Plug Flow System-PF)

C) Μοντέλο συµµεταφοράς και διασποράς (Advective – Dispersive System)

Ο αριθµός του Peclet (Pe) µπορεί να µας βοηθήσει στην επιλογή του µοντέλου.

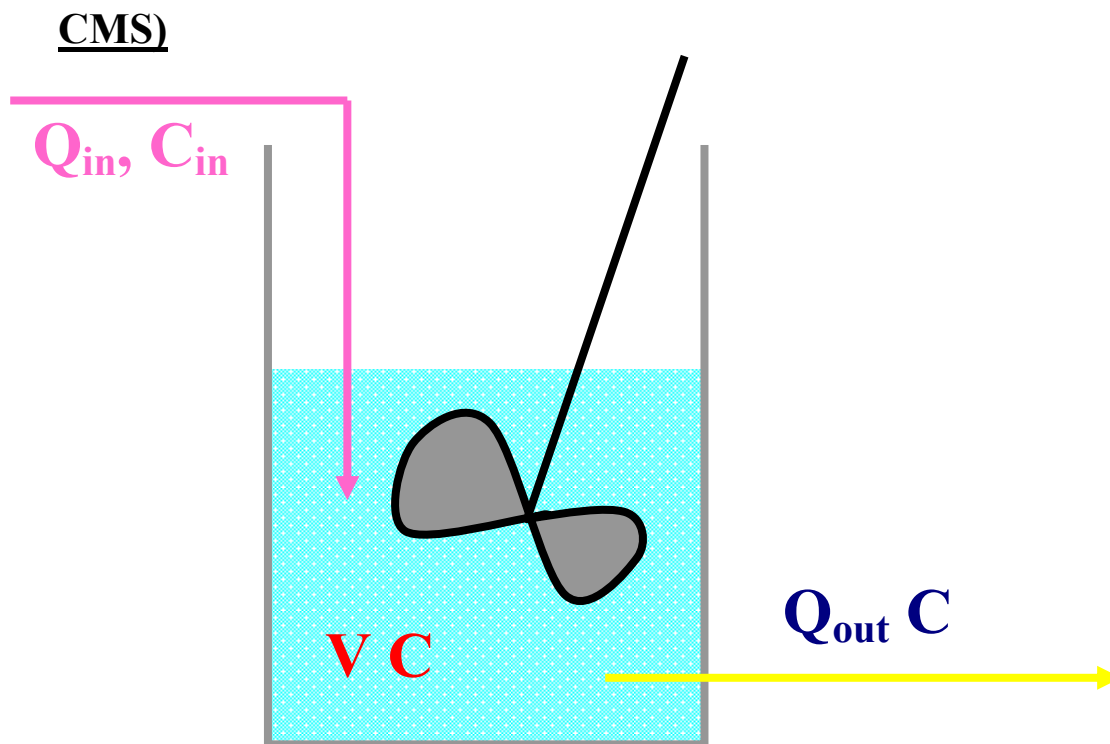
$$Pe = \frac{\text{Συµµεταφορα}'}{\text{Διασπορα}'} = \frac{\bar{u}L}{E}$$

Αν $Pe \gg 1$, χρησιµοποίησε PF µοντέλο

Αν $Pe \ll 1$ χρησιµοποίησε CMS µοντέλο.

3. Απλά Μοντέλα Μεταφοράς (Simple Transport Models)

Α. Συστήματα Πλήρους Ανάμιξης (Completely Mixed System,



Εφαρμογές: Λίμνες, Δεξαμενές Αερισμού, βιομηχανικές μονάδες

λειτουργίας (industrial unit operation) 

Ισοζύγιο Μάζας ενός αντιδραστήρα CMS

$$\frac{d(VC)}{dt} = Q_{in}C_{in} - Q_{out}C \pm r \cdot V$$

Υποθέσεις

$r = -kC$, 1^{ης} τάξης αντίδραση αποικοδόμησης

V =σταθερά (σταθερά όγκου)

$Q_{in}=Q_{out}$ (Σταθερή ροής- Steady flow)

$$V \frac{dC}{dt} = QC_{in} - QC - kCV$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q}{V} C_{in} - \left(\frac{Q}{V} + k \right) C$$

επίσης $\frac{V}{Q} = \tau =$ μέσος υδραυλικός χρόνος παραμονής (mean

hydraulic detention time)

$$\frac{dC}{dt} + \left(k + \frac{1}{\tau} \right) C = \frac{C_{in}}{\tau}, 1^{\text{ης}} \text{ τάξης γραμμική, ομογενής ODE}$$

Αυτή η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$y' + p(x)y = q(x)$$

με μια γενική λύση της μορφής:

$$y = y_0 \exp(-P(t)) + \exp(-P(t)) \int_0^t \exp(P(t)) q(t) dt ,$$

$$\text{όπου } P(t) = \int p(t) dt$$

$$p(x) = \left(k + \frac{1}{\tau} \right) \rightarrow P(t) = \int \left(k + \frac{1}{\tau} \right) dt = \left(k + \frac{1}{\tau} \right) t$$

$$q(x) = \frac{C_{in}}{\tau}$$

Αντικαθιστώντας και ολοκληρώνοντας

$$C = C_0 e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t} + \frac{C_{in}}{k\tau + 1} \left(1 - e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t} \right),$$

Λύση των: CMS, σταθερής ροής, σταθεράς όγκου, 1^{ης} τάξης εκθετική συνάρτηση

Συγκέντρωση σταθερής κατάστασης

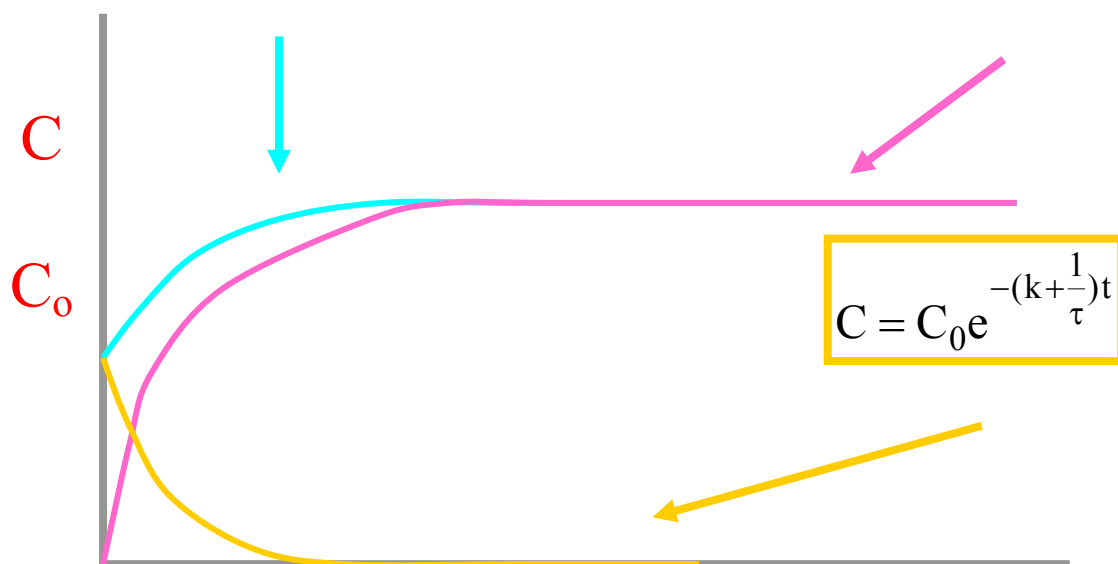
$T \rightarrow \infty$ σημαίνει $e^{-\infty} = 0$

$$C_{ss} = \frac{C_{in}}{k\tau + 1}$$

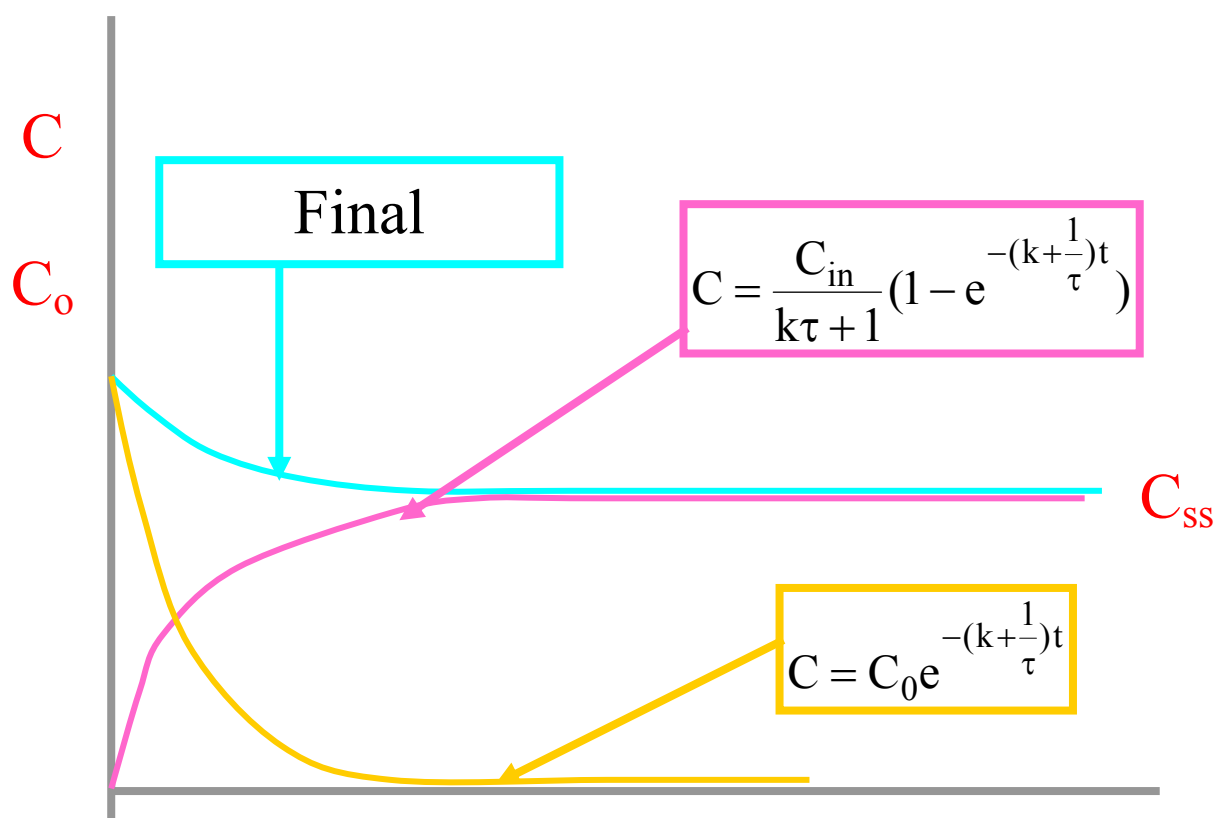
Final solution

$$C_{ss} = \frac{C_{in}}{k\tau + 1}$$

$$C = \frac{C_{in}}{k\tau + 1} (1 - e^{-(k + \frac{1}{\tau})t})$$



Αυτό είναι για την περίπτωση όπου $C_0 < \frac{C_{in}}{k\tau + 1}$



Ειδική περίπτωση: Συντηρητικές ουσίες (Ιχνηθέτες –Tracer)

$$k\tau = 0$$

$$C = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + C_{in} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$C_{ss} = C_{in}$$

Υπολογισμός χρόνου στη Σταθερή Κατάσταση (Steady State)

$$\begin{aligned} \frac{C - C_0}{C_{ss} - C_0} &= 0.95 \rightarrow 0.95C_{ss} - 0.95C_0 - C + C_0 = 0 \\ \rightarrow C &= 0.05C_0 + 0.95C_{ss} \end{aligned}$$

$$C = C_0 e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t} + C_{ss} \left(1 - e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t} \right)$$

$$\text{Οπότε } e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t_{ss}} = 0.05 \quad \text{ή} \quad 1 - e^{-\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t_{ss}} = 0.95$$

$$\ln 0.05 = -\left(k + \frac{1}{\tau}\right)t_{ss} \cong -3 \rightarrow t_{95\%SS} = \frac{3}{k + \frac{1}{\tau}}$$

$$\text{Για ιχνηθέτες } t_{95\%SS} = 3\tau, \text{ για } k=0$$

Γενική εξίσωση για n αντιδραστήρες σε σειρά

(Σταθερής κατάστασης, 1^{ης} τάξης αντίδραση)

$$\frac{C_n}{C_{in}} = \left(\frac{1}{k\tau + 1} \right)^n$$

Λύση που εξαρτάται από το χρόνο:

Απόκριση Εισόδου (impulse input), Συντηρητικός ιχνηθέτης

$$1) \frac{dC_1}{dt} = \frac{C_{in}}{\tau} - \frac{C_1}{\tau} - kC_1 \rightarrow \frac{dC_1}{dt} = -\frac{C_1}{\tau}$$

C_{in} είναι σταθερά συναρτήσει του χρόνου,

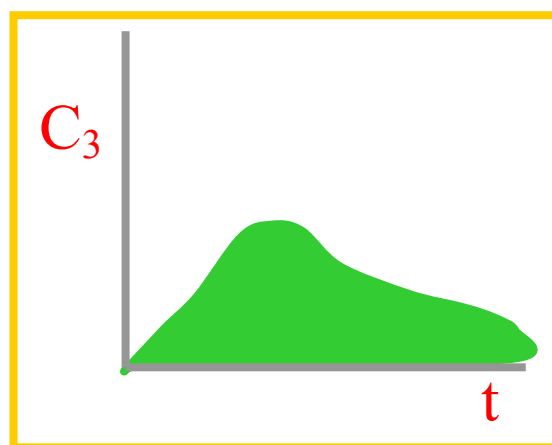
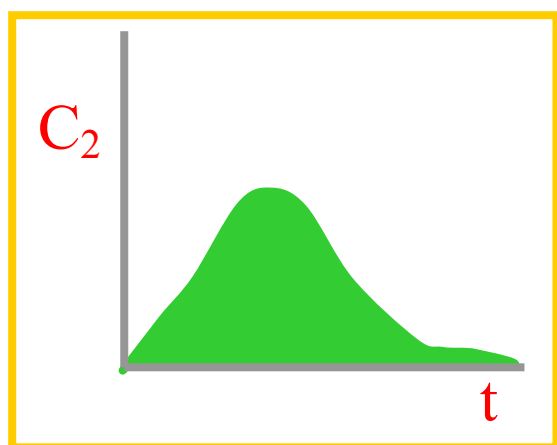
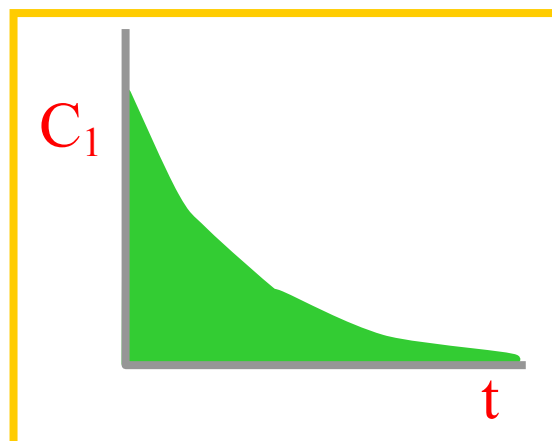
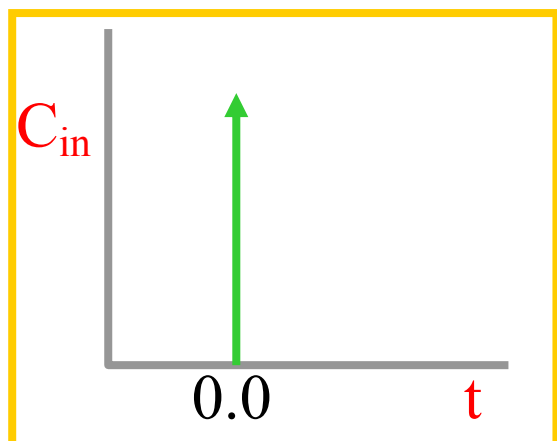
$$\rightarrow C_1 = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ όπου } C_0 = \frac{M}{V}$$

$$2) \frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{\tau} - \frac{C_2}{\tau} - kC_2 \rightarrow \frac{dC_2}{dt} + \frac{C_2}{\tau} = \frac{C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}$$

$$\rightarrow C_2 = C_0 \frac{t}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{C_2}{\tau} - \frac{C_3}{\tau} - kC_3 \rightarrow \frac{dC_3}{dt} + \frac{C_3}{\tau} = \frac{C_0 t}{\tau^2} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$3) \rightarrow C_3 = \frac{C_0 t^2}{2\tau^2} e^{-\frac{t}{\tau}}$$



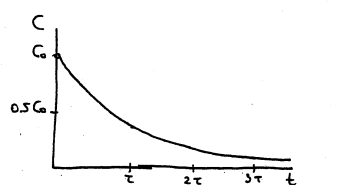
Σημείωση

$$C_1/C_0 \quad t/\tau$$

$$0.368 \quad 1$$

$$0.135 \quad 2$$

$$0.050 \quad 3$$



Γενική λύση: n αντιδράσεις σε σειρά, ιχνηθέτης, σταθερή ροή, ισοδύναμος όγκος

$$C_n = \frac{C_0}{(n-1)!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{n-1} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

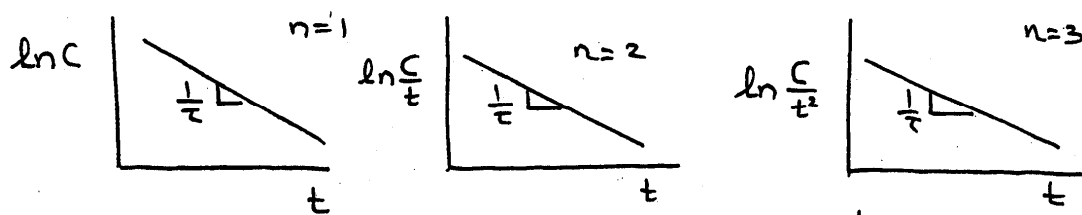
Διαμερισματοποίηση (Compartmentalization) μιας λίμνης ή ενός αντιδραστήρα σε n ισοδύναμους όγκους



$$C_n = \frac{C_0 n^n}{(n-1)!} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{n-1} e^{-n t / \tau}$$

$$V = \frac{V_{\text{total}}}{n}, \quad C_0 = \frac{M}{V_{\text{total}}}, \quad \tau = \frac{V_{\text{total}}}{Q}.$$

Πόσους αντιδραστήρες χρειαζόμαστε;



$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\frac{\tau_{\text{total}}}{n}}$$

Πότε είναι το C_2 μέγιστο;

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{\tau} - \frac{C_2}{\tau} \rightarrow C_1 = C_{2,\text{max}}$$

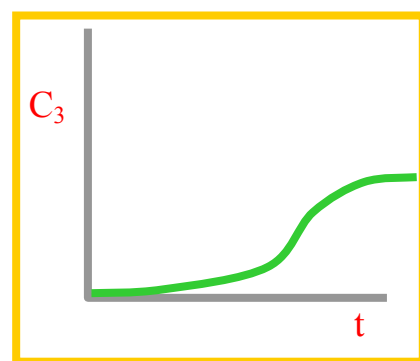
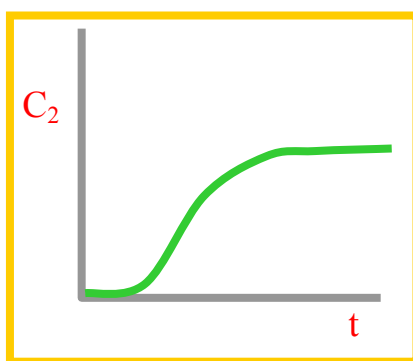
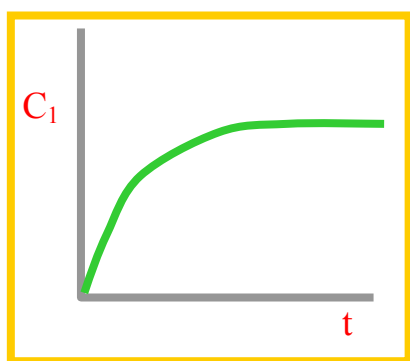
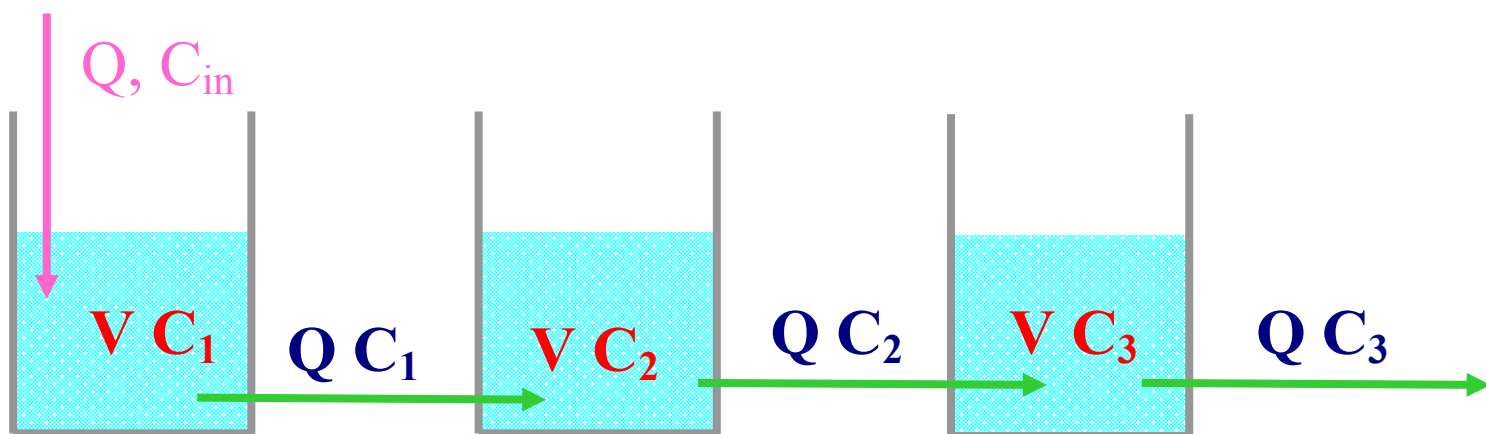
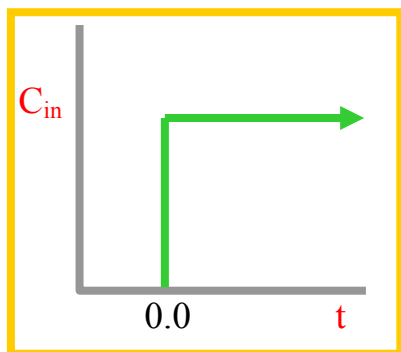
$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \\ C_2 &= \frac{C_0 t}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned} \right\} C_1 = C_2 \text{ \& } t = \tau$$

$$C_{2,\text{max}} = 0.368 C_0$$

Γενικά

$$C_n = C_{n-1}, \text{ όταν } C_n = \max \text{ και } t = (n-1)\tau$$

Αντιδραστήρες σε σειρά



$$V_1=V_2=V_3=V$$

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{C_{in}}{\tau} - \frac{C_1}{\tau} - kC_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{\tau} - \frac{C_2}{\tau} - kC_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{C_2}{\tau} - \frac{C_3}{\tau} - kC_3$$

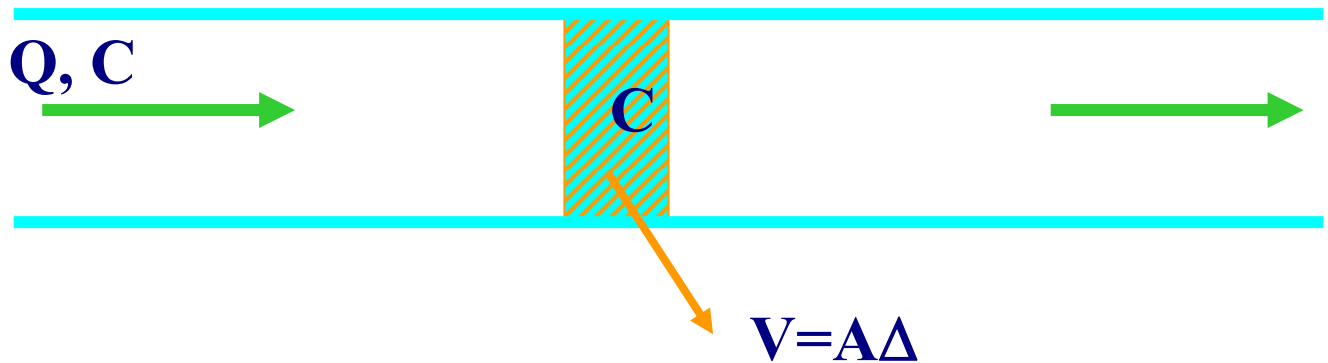
Σε σταθερή κατάσταση

$$C_1 = \frac{C_{in}}{k\tau + 1}$$

$$C_2 = \frac{C_1}{k\tau + 1} = \frac{C_{in}}{(k\tau + 1)^2}$$

$$C_3 = \frac{C_2}{k\tau + 1} = \frac{C_{in}}{(k\tau + 1)^3}$$

B. Σύστημα εμβολικής ροής (Plug Flow System)



Υποθέσεις:

- Σταθερός όγκος
- Σταθερή ροή

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -\bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} - kC \\ \bar{u} &= \frac{Q}{A} \end{aligned} \right\} \text{σταθερή ροή, μη-σταθερή κατάσταση,}$$

σταθερές $A, \bar{u}$

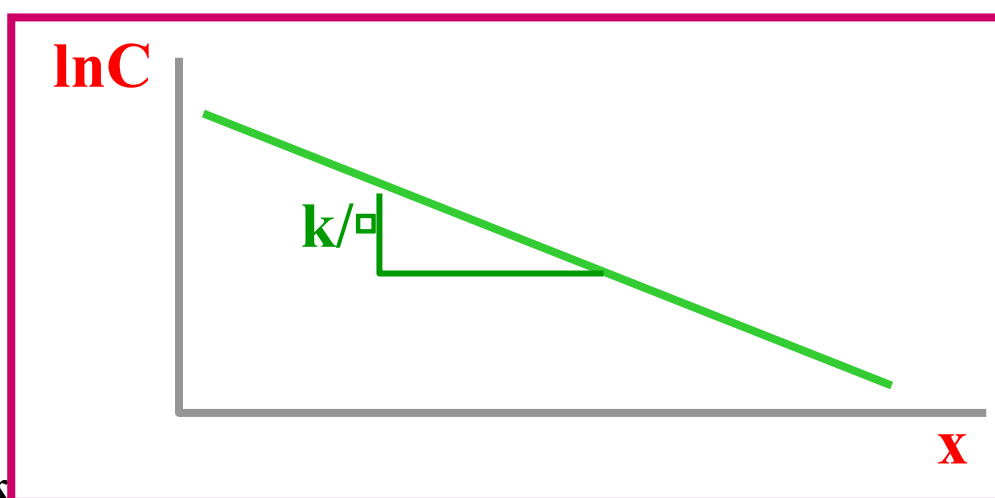
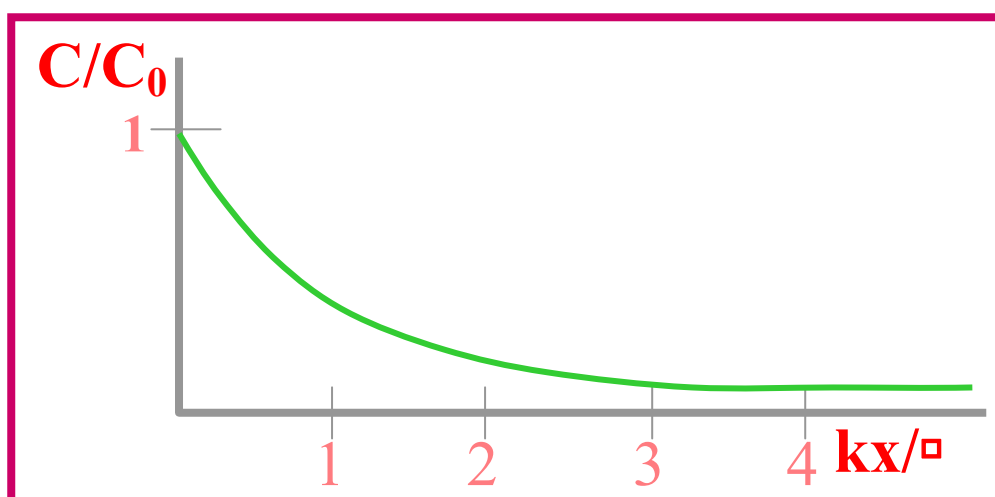
α) Σταθερή κατάσταση (Steady state)

$$\bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} = -kC \rightarrow \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_0^x -\frac{k}{\bar{u}} dx \rightarrow C = C_0 e^{-\frac{kx}{\bar{u}}}$$

$$\rightarrow C = C_0 e^{-kt}, \quad \text{όπου } t = \frac{x}{\bar{u}} = \text{χρόνος μετακίνησης}$$

C/C_0	$\frac{kx}{\bar{u}}$
1	0
0.37	1
0.14	2
0.05	3

Υπολογισμός παραμέτρων



Σύγκ

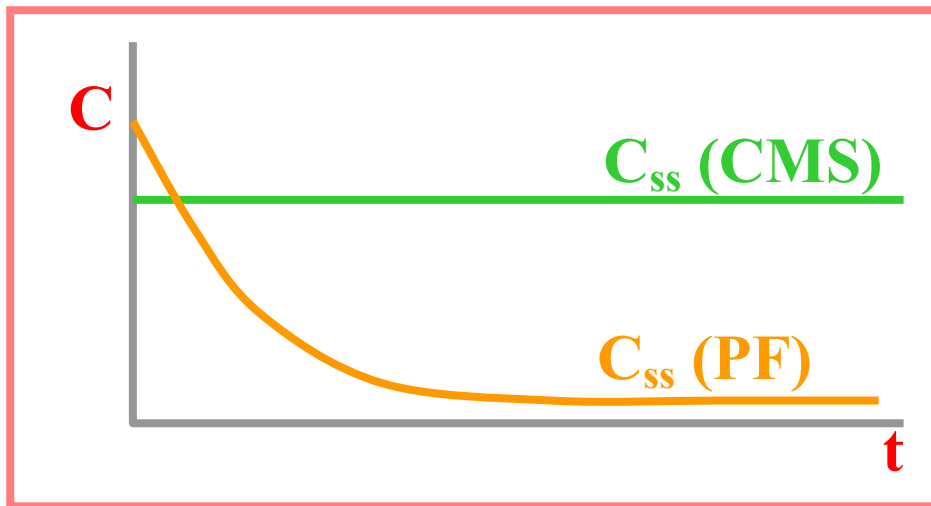
(Σταθερής κατάστασης & 1^{ης} τάξης εκθετική)

$$\text{CMS} \quad C_{ss} = \frac{C_{in}}{k\tau + 1}$$

$$\text{PF} \quad C = C_0 e^{-\frac{kx}{u}} = C_0 e^{-\frac{kxA}{uA}} = C_0 e^{-\frac{kV}{Q}} = C_0 e^{-k\tau}$$

Για αντιδραστήρες ίσου όγκου

$$\frac{1}{k\tau + 1} > e^{-k\tau}$$

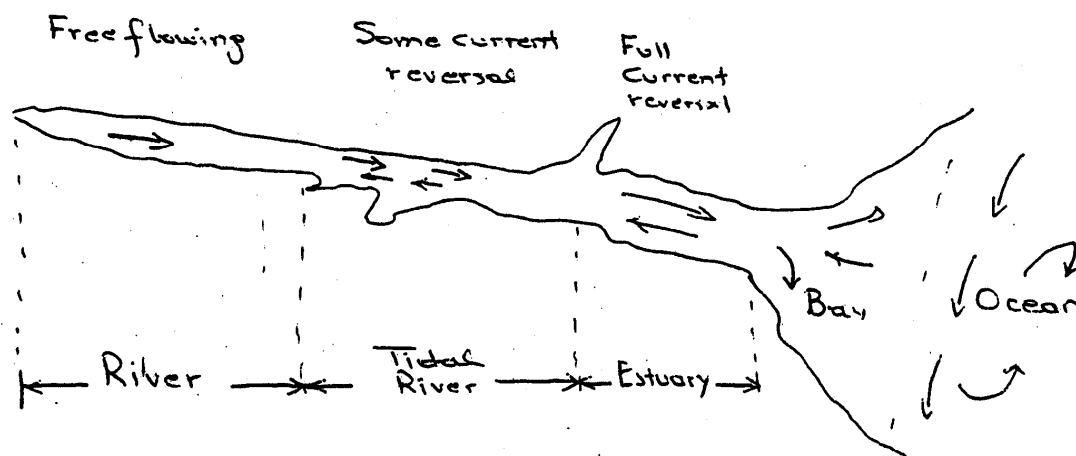


Γιατί; Στον CMS αντιδραστήρα το διάλυμα εισόδου αραιώνεται

$$C \downarrow \rightarrow \frac{dC}{dt} \downarrow, \text{γιατί } \frac{dC}{dt} = -kC$$

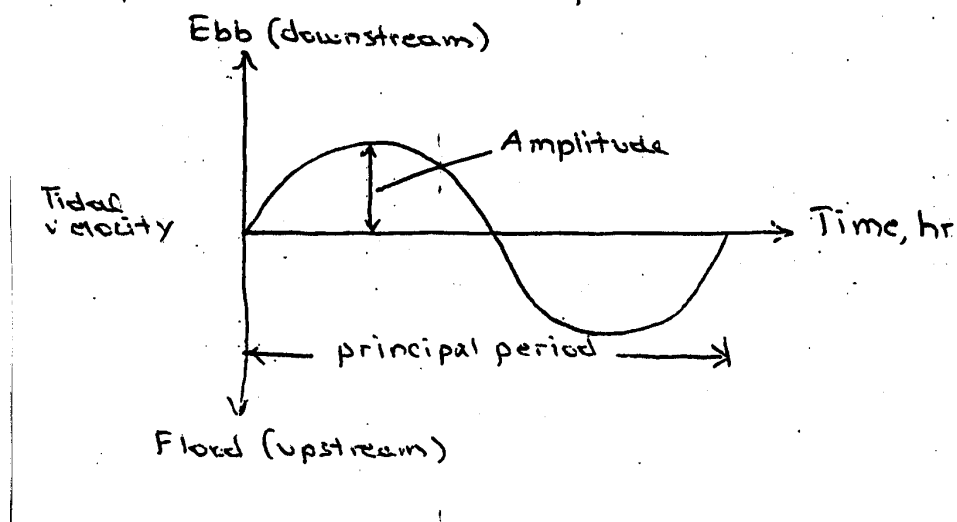
C. Συστήματα Συμμεταφοράς και Διασποράς (Advective – Dispersive System – ADS)

1. Εισαγωγή – Αναλυτικές λύσεις



Αλατότητα	(%)
Ανάντι	≈0 (φρέσκο)
Ποτάμι	0-0.5
Υφάλμυρος (brackish water)	0,5-5
Αλατούχο νερό (saline)	5-20
Παράκτια περιοχή	20-30
ωκεανός	30-35

Τυπική διακύμανση της παλιρροιακής ταχύτητας (tidal velocity)



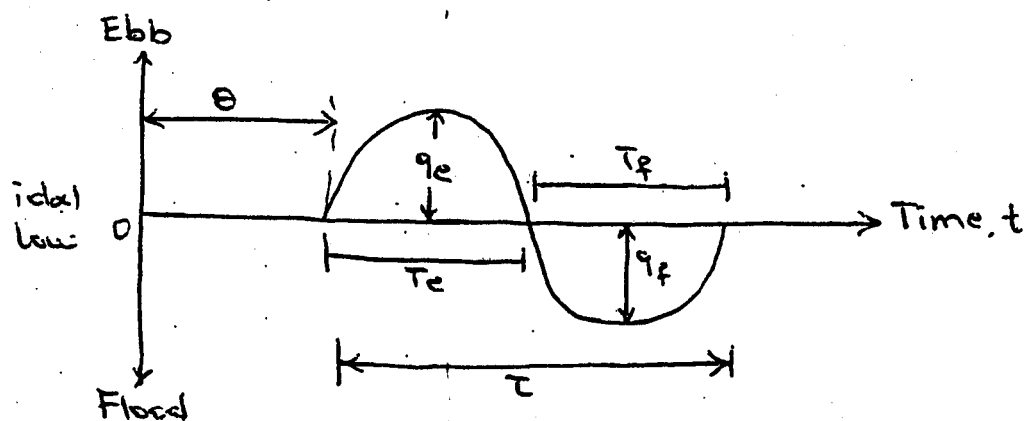
Η παλιρροιακή ροή είναι ο όγκος του H_2O που περνάει από ένα συγκεκριμένο σημείο σε ορισμένο χρόνο

- Επιδράσεις της παλίρροιας: αύξηση της ανάμιξης
- Ροή στην εκβολή του ποταμού (Net Estuarine Flow): άντληση υλικού έξω από την εκβολή του ποταμού = $f(Q_{net})$

$$Q_{net} = \sum q_{in} \text{ (κατά τη διάρκεια μιας περιόδου)}$$

Υποθέτουμε ότι δεν συμβαίνει υπερχείλιση ή πλημμύρα.

Μεταβολή της παλιρροιακής ροής



$$Q = q_e \sin \left[\frac{\pi(t + \theta)}{\tau_e} \right], \gamma \alpha \quad 0 \leq t' \leq \tau_e$$

$$Q = q_f \sin \left[\pi + \frac{\pi(t + \theta - \tau_e)}{\tau - \tau_e} \right], \gamma \alpha \quad \tau_e \leq t' \leq \tau$$

$$t' = t + \theta$$

$$Q_n = \frac{2}{\pi} \frac{q_e \tau_e - q_f \tau_f}{\tau} \quad (L^3/\tau)$$

Σχέση θερμοκρασίας – Αλατότητας – Πυκνότητας

1) Τα μόρια του νερού τείνουν να ενωθούν (πολυμερισμός)

H_2O monohydral

$(\text{H}_2\text{O})_2$ bihydral

$(\text{H}_2\text{O})_3$ trihydral

Πολυμερισμός = f (θερμοκρασίας)

2) Διάταξη των μορίων (δομή του H_2O)

a) τετραυδροξυ $\rightarrow$ ο μεγαλύτερος όγκος

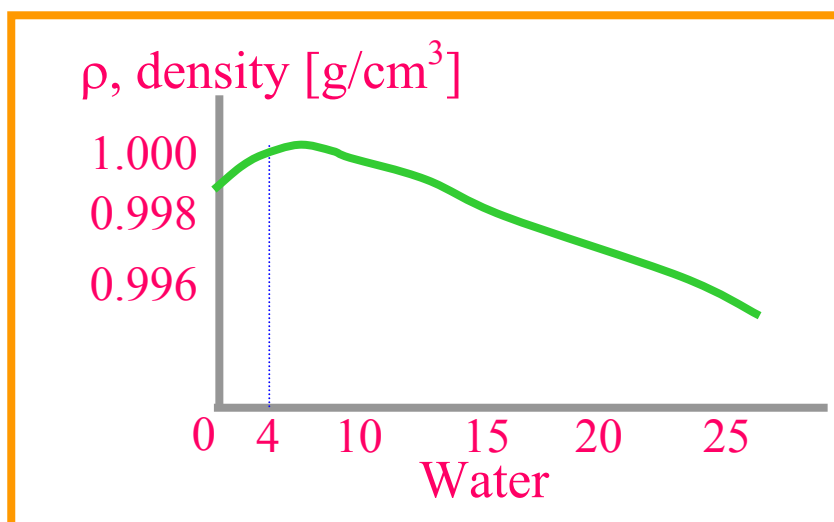
b) χαλαζιακή, πλεγματική δομή

c) πυκνή δομή

Καθώς η T αυξάνεται, συμβαίνει μετατόπιση από το a $\rightarrow$ c.

(αντίθετο αποτέλεσμα της θερμικής διαστολής)

3) Η επίδραση των 1,2 είναι:

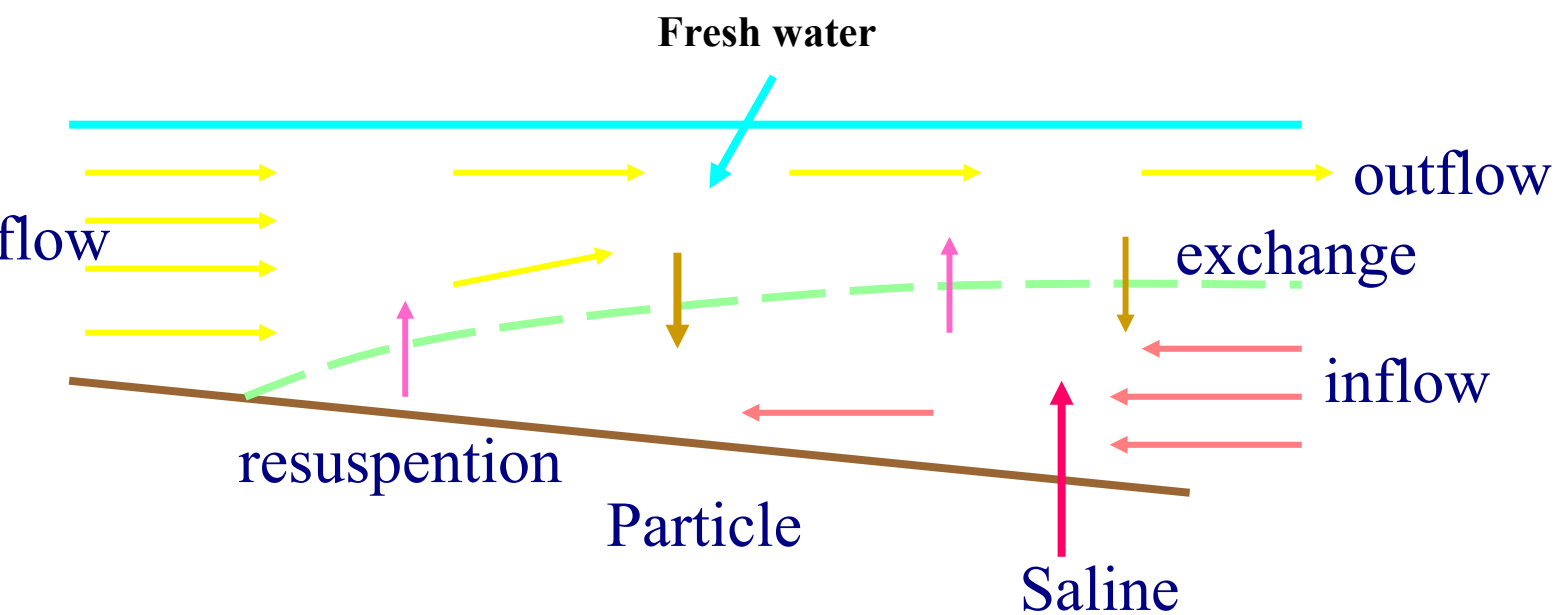


Η πυκνότητα $\rho \uparrow$, όπως η αλατότητα, $S \uparrow$, και η πίεση, $P \uparrow$.

$$\rho = 1 + \left\{ 10^{-3} \left[(28.14 - 0.0735T - 0.00969T^2) + (0.802 - 0.002T)(S - 35) \right] \right\}$$

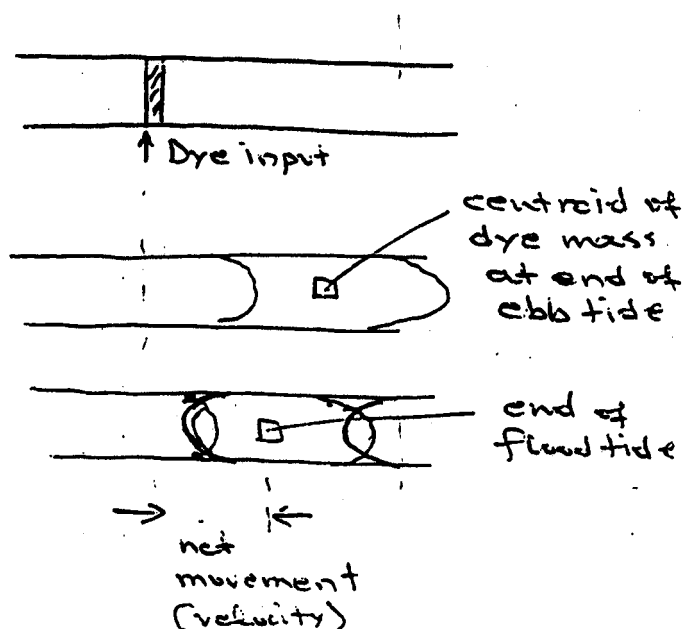
όπου S σε % και T σε $^{\circ}\text{C}$

Η κυκλοφορία στην εκβολή του ποταμού (Estuarine Circulation)



Ροή δυο στρωμάτων → Κάθετες ταχύτητες → Επαναιώρηση και παγίδευση σωματιδίων (παγίδα θρεπτικών) → Αυξανόμενος ευτροφισμός

Παλιρροιακή ανάμιξη



Προσεγγίσεις δυο μοντέλων:

1) πεπερασμένη διαμερισματοποίηση (finite compartmentalization)

2) Νόμος του Fick: $J = -EA \frac{dC}{dx}$

Αναλυτική λύση

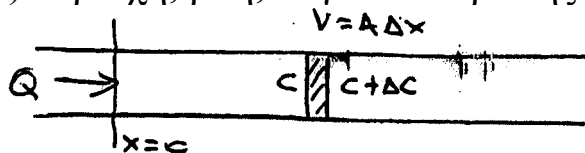
Υποθέσεις:

1) η εκβολή του ποταμού είναι σε μια διεύθυνση (1-D) 

2) Μέσες συνθήκες ποιότητας νερού για διάφορα ρεύματα

3) Steady state

4) περιοχή, ροή, λόγοι αντίδρασης = σταθεροί



$$\frac{\Delta(VC)}{\Delta t} = QC - Q(C + \Delta C) - EA \frac{\Delta C}{\Delta x} + EA \frac{\Delta(C + \Delta C)}{\Delta x} - kCV$$

$$= Qc - QC - Q\Delta C - EA \frac{\partial C}{\partial x} + EA \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{EA}{A} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kCV \Rightarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{EA}{A} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \Rightarrow$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC,$$

2^{ης} τάξης PDE, γραμμική, ομογενής, με A, Q, E, Q: σταθερές
σε σταθερή κατάσταση (SS)

$$E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - kC = 0, \text{ 2^{ης} τάξης ODE, γραμμική, ομογενής}$$

Γενική εξίσωση

$$\frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(EA \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{1}{A} \frac{\partial (QC)}{\partial x} - kC = \frac{\partial C}{\partial t}$$

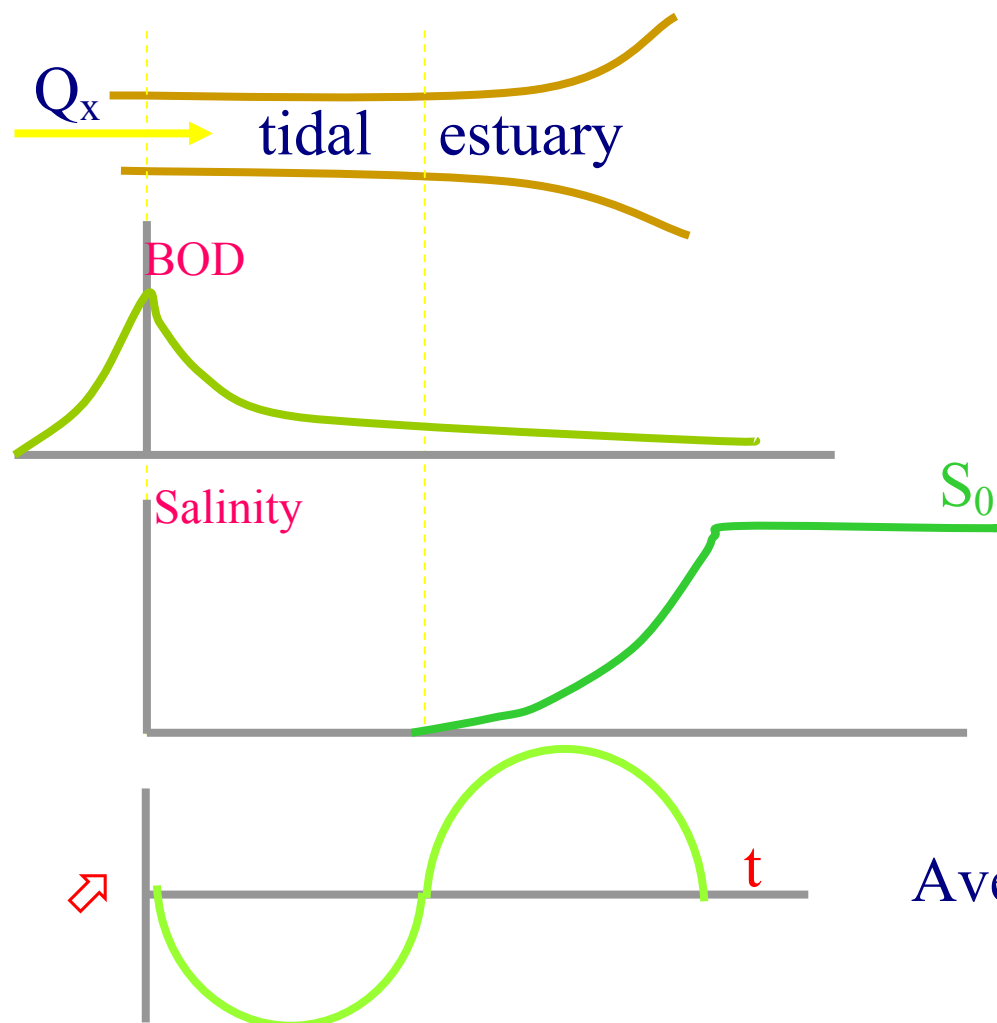
Εφαρμογές των εξισώσεων σε μια διάσταση (1-D)

Ποτάμι με διασπορά

$E = 1 - 5 \text{ mi}^2/\text{day}$

Εκβολή ποταμού

$E = > 5 - 15 \text{ mi}^2/\text{day}$



Περίπτωση Συμμεταφοράς και Διασποράς

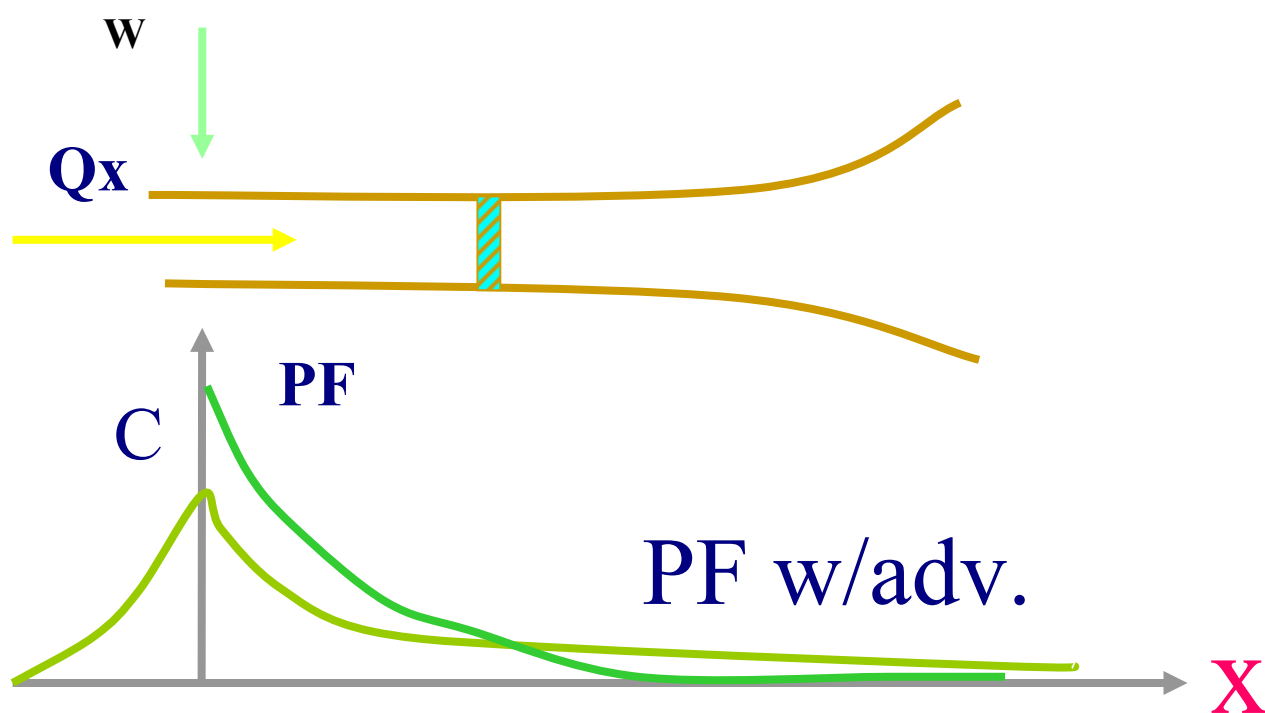
Ισοζύγιο Μάζας

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC$$

υπό σταθερή κατάσταση

$$E \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - kC = 0$$

για ποτάμια $E = 1-8 \text{ km/day}$



Η λύση γίνεται με τη μέθοδο των χαρακτηριστικών και απροσδιορίστων συντελεστών

$$E y'' - \bar{u} y' - k y = 0$$

Γενική λύση

$$a y'' + \beta y' + c y = 0$$

$$y = B e^{g x} + D e^{j x}, \text{ όπου } B \text{ και } D \text{ σταθερές ολοκληρωμάτων}$$

$$g \cdot j = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$C = B e^{g x} + D e^{j x}$$

$$g \cdot j = \frac{\bar{u} \pm \sqrt{\bar{u}^2 + 4kE}}{2E} = \frac{\bar{u}}{2E} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{4kE}{\bar{u}^2}} \right] \Rightarrow$$

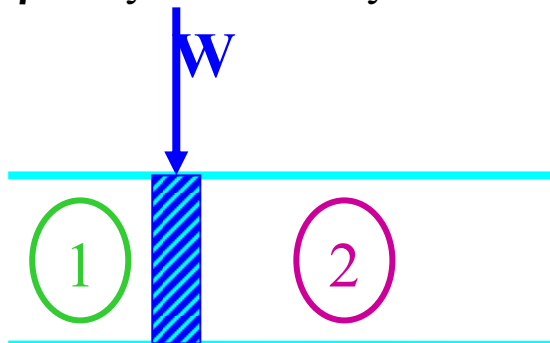
$$g \cdot j = \frac{\bar{u}}{2E} [1 \pm m]$$

$$\text{όπου } m = \sqrt{1 + \frac{4kE}{\bar{u}^2}}$$

το g είναι πάντοτε θετικό (+)

το j είναι πάντοτε αρνητικό (-)

Οριακές καταστάσεις



Τμήμα (1)

Όταν $x = -\infty$ τότε $C_1 = 0$

$$C_1 = Be^{gx} + De^{jx} = 0$$

$$e^{g(-\infty)} = 0 \text{ επειδή } g > 0$$

$$e^{j(-\infty)} = e^{\infty}, \text{ επειδή } j < 0, \quad \text{όμως } De^{\infty} = 0 \rightarrow D = 0$$

$$\rightarrow C_1 = Be^{gx}$$

όταν $x = 0$ τότε $C_1 = C_0$

$$C_1 = Be^{gx} = C_0 \text{ και } e^0 = 1, \text{ οπότε } B = C_0, \text{ συνεπάγεται ότι}$$

$$C_1 = C_0 e^{gx}$$

Τμήμα (2)

Όταν $x = +\infty$ τότε $C_2 = 0$

$$\begin{aligned} C_2 &= Be^{gx} + De^{jx} = 0, \text{ επειδή } e^{-\infty} = 0 \text{ προκύπτει } B = 0, \text{ οπότε} \\ C_2 &= De^{jx} \end{aligned}$$

όταν $x = 0$ τότε $C_2 = C_0$

$$C_2 = De^{jx} = C_0 \rightarrow D = C_0$$

$$\therefore C_2 = C_0 e^{jx}$$

Γενική λύση

$$C_1 = C_0 e^{gx} \quad \text{για } -\infty < x < 0$$

$$C_2 = C_0 e^{jx} \quad \text{για } 0 < x < \infty$$

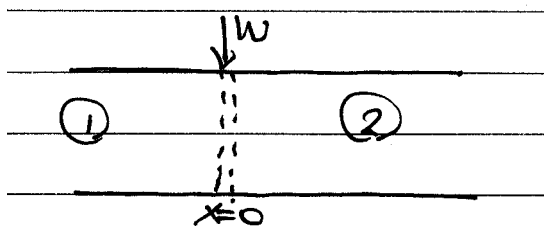
$$g = \frac{\bar{u}}{2E} [1 + m]$$

$$m = \sqrt{1 + \frac{4kE}{\bar{u}^2}}$$

$$j = \frac{\bar{u}}{2E} [1 - m]$$

Ποιο είναι το C_0 ;

Κάνουμε ισοζύγιο μάζας στο $x=0$



Συμμεταφορά + Διασπορά + Φορτίο

$$QC_0 - EA \left. \frac{dC_1}{dx} \right|_{x=0} + W = QC_0 - EA \left. \frac{dC_2}{dx} \right|_{x=0}$$

$$\left. \frac{dC_1}{dx} \right|_{x=0} = gB = gC_0$$

$$C = Be^{gx} = C_0 e^{gx} \rightarrow$$

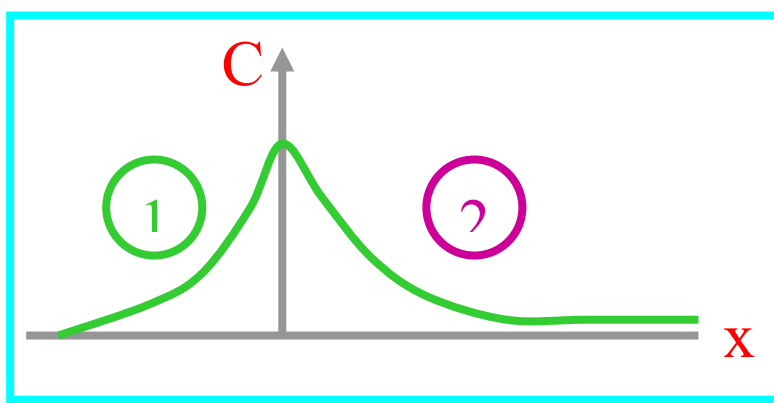
$$\frac{dC}{dx} = gB = gC_0$$

$$\left. \frac{dC_2}{dx} \right|_{x=0} = jC_0$$

$$-EA g C_0 + W = -EA j C_0$$

$$\rightarrow C_0 = \frac{W}{EA(g-j)} = \frac{W}{EA \frac{u}{2E} (1+m-1+m)} = \frac{W}{Aum}, \text{όμως } Au=Q, \text{ οπότε}$$

$$C_0 = \frac{W}{Q \cdot m}$$



τι το C_0 ;

$$W = Q \cdot C_0 \rightarrow C = \frac{W}{Q}$$

το $m=1$

$$m = \sqrt{1 + \frac{4kE}{u^2}}, \text{ με } e=0, \text{ οπότε } m = \sqrt{1} = 1$$

$$\blacksquare Q_{\text{net}}=0 \rightarrow \bar{u} = 0 \text{ (μόνο για διασπορά)}$$

$$G=-j=\sqrt{\frac{k}{E}}$$

$$C=C_0 e^{\sqrt{\frac{kx^2}{E}}} + C_0 e^{-\sqrt{\frac{kx^2}{E}}}$$

General solution

$$C_1 = C_0 e^{gx} \text{ for } -\infty < x < 0$$

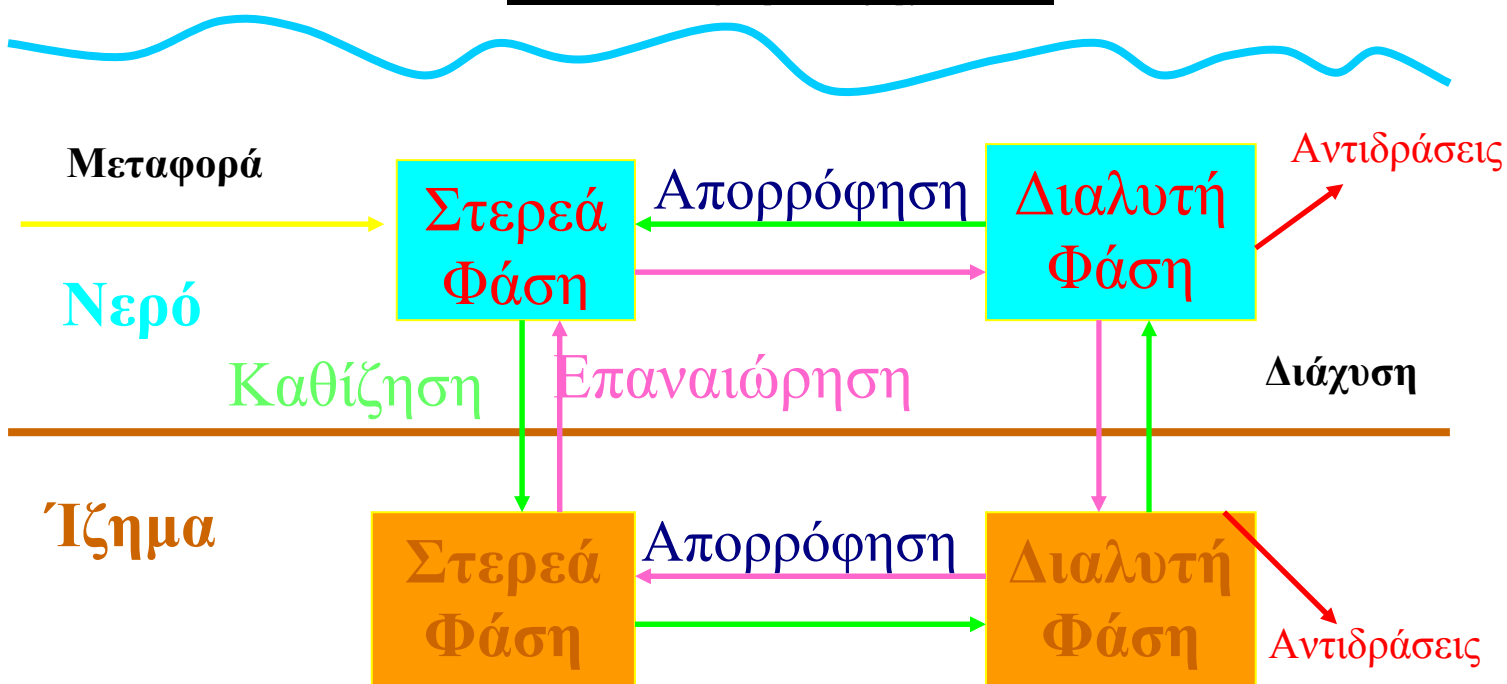
$$C_2 = C_0 e^{jx} \text{ for } 0 < x < \infty$$

$$g = \frac{u}{2E} [1 + m]$$

$$j = \frac{u}{2E} [1 - m]$$

$$m = \sqrt{1 + \frac{4kE}{u^2}}$$

5. Μεταφορά Ιζημάτων



Καταμερισμός (Partitioning)

$$C_p = K_p MC,$$

όπου

C_p = Συγκέντρωση Στερεάς Φάσης

C = Συγκέντρωση Διαλυμένης Φάσης

K_p = Συντελεστής Στερεάς Φάσης

M = Συγκέντρωση Αιωρούμενων Σωματιδίων

$$C_T = C_p + C$$

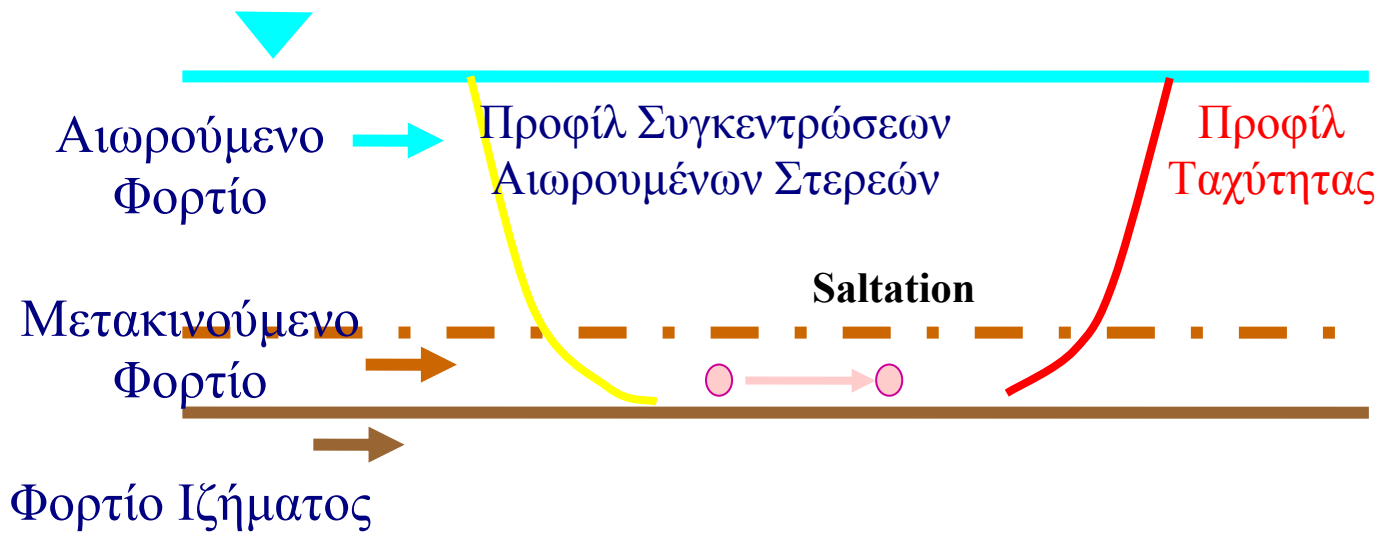
$$= K_p MC + C = (1 + K_p M)C$$

$$\rightarrow C = \frac{1}{1 + K_p M} C_T$$

$$\text{και } C_p = \frac{K_p M}{1 + K_p M} C_T,$$

παρόμοια για ιζήματα.

Αιωρούμενο Φορτίο και Φορτίο Πυθμένα (Suspended Load and Bed Load)



$$\text{Αιωρούμενο Φορτίο} = \sum Q \cdot C$$

Σημείωση:

$$\overline{QC} = (\overline{Q} \cdot \overline{C}) + \overline{Q'C'}, \quad \leftarrow \text{μέσος όρος διακύμανσης της μάζας}$$

Φορτίο πυθμένα

Δύσκολο να μοντελοποιηθεί, λόγω του ότι τα χημικά αντιδρώντα σωματίδια (άργιλος & λάσπη) αποτελούν ένα μικρό τμήμα του ολικού φορτίου.

Καθίζηση – Ιζηματοπόθεση

$$W = 8.64 \left(\frac{g}{18\mu} \right) (\rho_s - \rho_w) d_s^2, \text{ Νόμος του Stokes}$$

όπου: W = ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων, ft/sec
 ρ = πυκνότητα των σωματιδίων, 2-27 g/cm³
 ρ_w = πυκνότητα του νερού, 1 g/cm³
 g = επιτάχυνση της βαρύτητας, 981 cm/sec²
 d_s = διάμετρος των σωματιδίων, mm
 μ = απόλυτο ιξώδες, 0.01 g/cm sec @20 °C

άργιλος (clays)	2-4 μ m	$W=0.3-1.0$ m/d
λάσπη (silts)	10-20 μ m	$W=3-30$ m/d

ταχύτητα ιζηματογένεσης (net Sedimentation rate), K_s

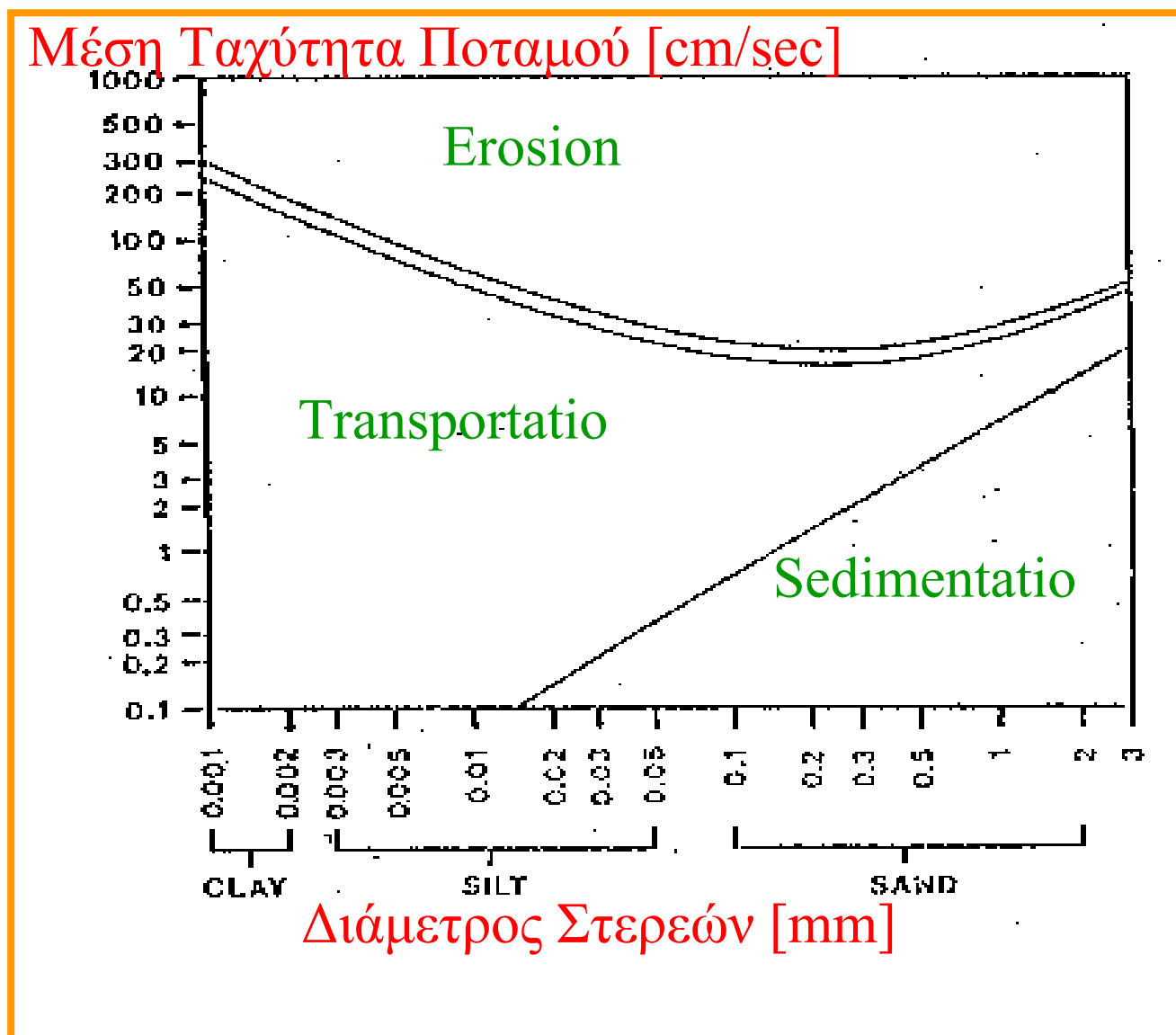
$$K_s = \frac{W}{H} - K_u \cong \frac{W}{H}$$

H = μέσο βάθος

K_u = Σταθερά ταχύτητας αναταραχής/ανααιώρησης, 1/T

$$K_u = \frac{W_{rs}}{H}, \text{ όπου } W_{rs} = 1-30 \text{ mm/yr}$$

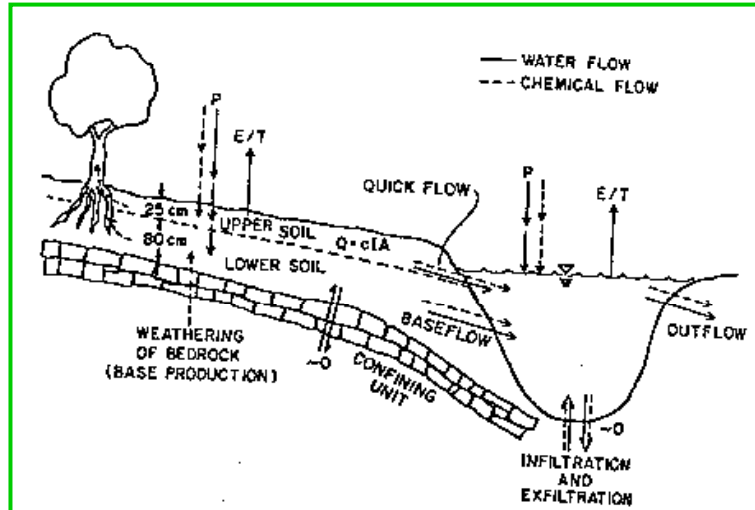
ταχύτητα ανα-αιώρησης



Σχέση ανάμεσα στην ταχύτητα του ποταμού (stream velocity), μέγεθος σωματιδίων και κατανομή των ιζημάτων, διάβρωση, μεταφορά και απόθεση

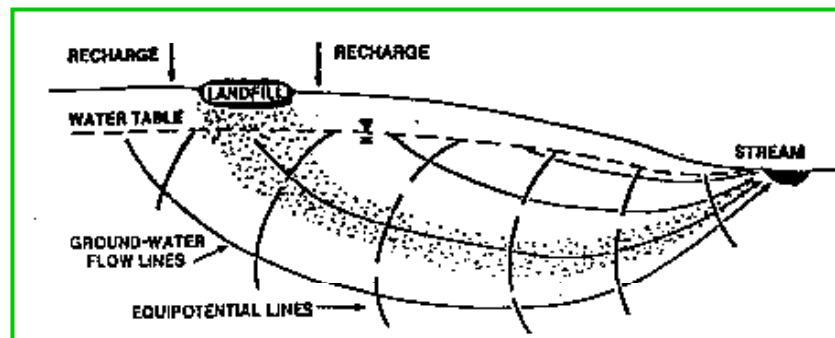
2. Χαρακτηριστικά Φαινομένων Μεταφοράς σε Φυσικά συστήματα

- Ο Υδρολογικός Κύκλος

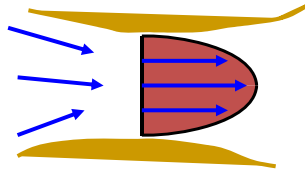


- Υπόγειο Νερό

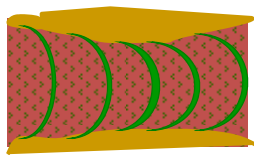
- Συμμεταφορά



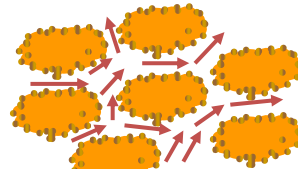
Διασπορά



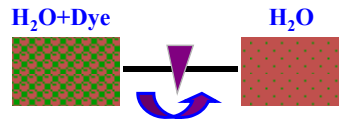
Προφίλ ταχύτητας σε πόρους



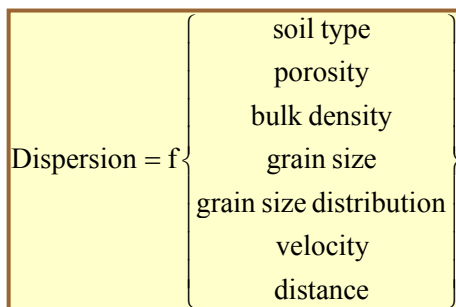
Μοριακή διάχυση –
κλίση συγκεντρώσεων



Ανάμιξη σε μικροσκοπική
κλίμακα



Μοριακή διάχυση λόγω της
κινητικής ενέργειας των μορίων



Μεταβολή Ταχυτήτων:

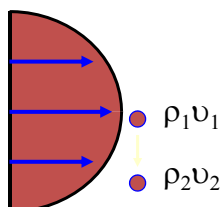
a. Soil Texture: (type, shape, size, adhesion of water)

conservation of momentum

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$$

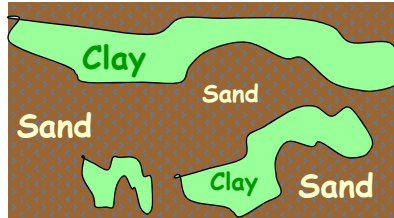
since $v_1 > v_2$

then $\rho_1 < \rho_2$



$\therefore$ Changes in distribution of mass $\Rightarrow$ spreading

b. Soil Heterogeneities: (layering, K, variations)



Specific gravity of contaminant:

$$\Delta\rho \approx 0.02 \text{ g/mL}$$

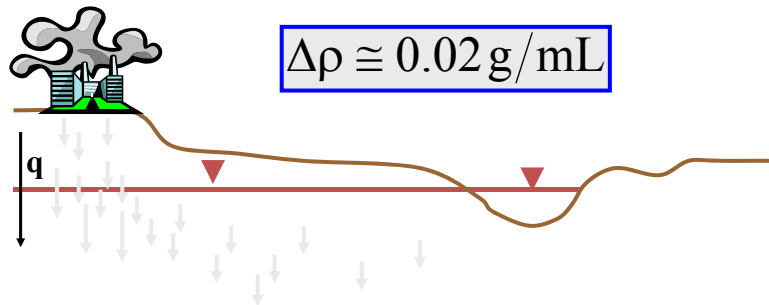
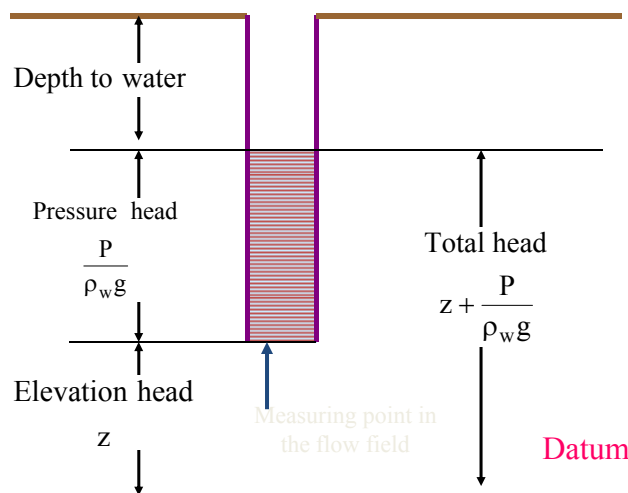
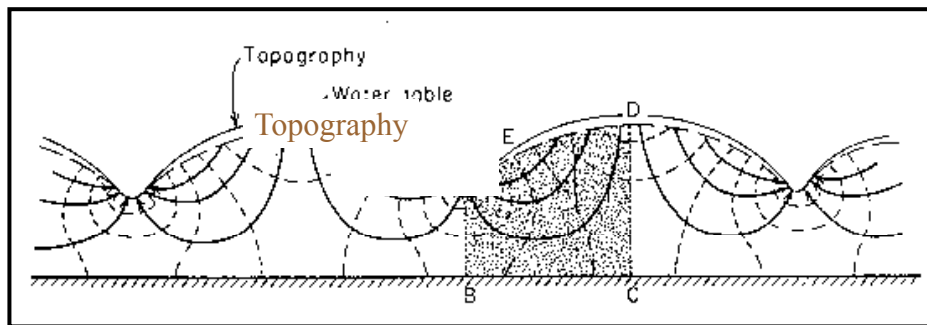


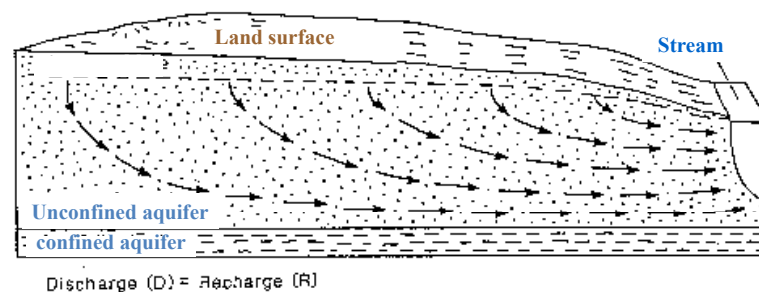
Diagram showing elevation, pressure, and total head for a point in the flow field



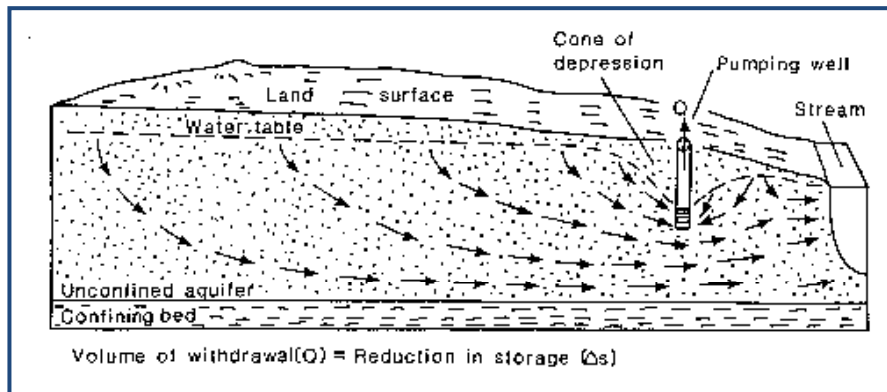
Τυπική ροή Υπόγειου Νερού (after Hubbert, 1940)



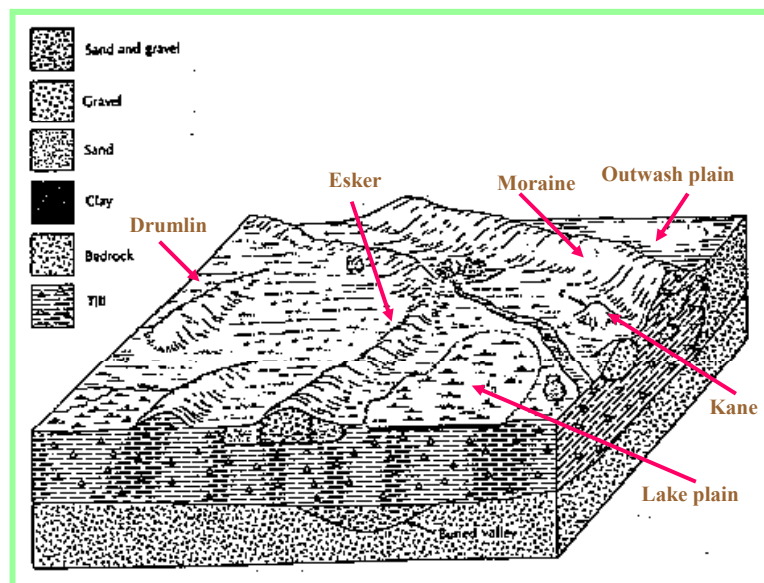
Τυπική ροή Υπόγειου Νερού



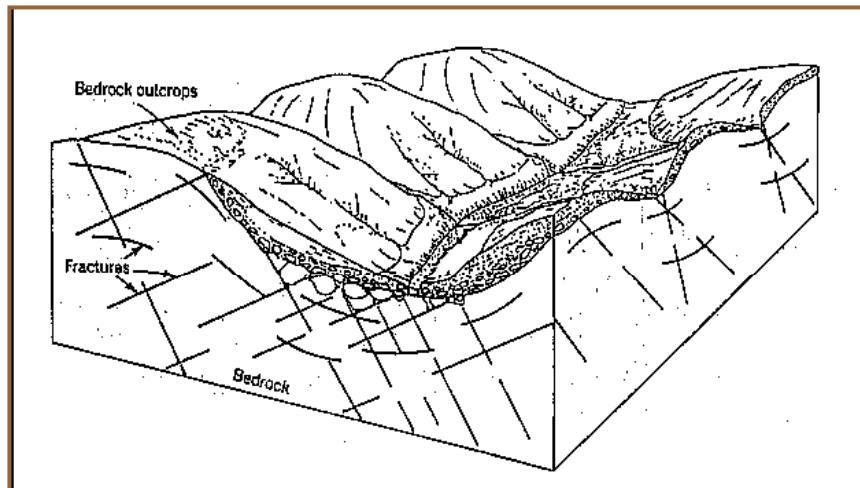
Άντληση



Εδάφη που δημιουργήθηκαν από παγετώνες



Ρήγματα (from Heath, 1984)



Παράγοντες που ελέγχουν την μεταφορά ρυπαντών στο υπόγειο νερό

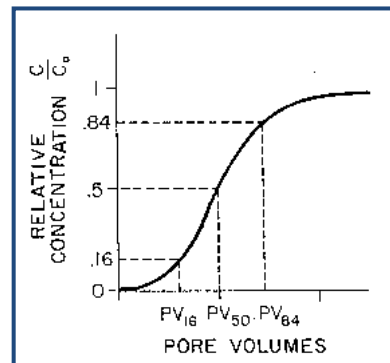
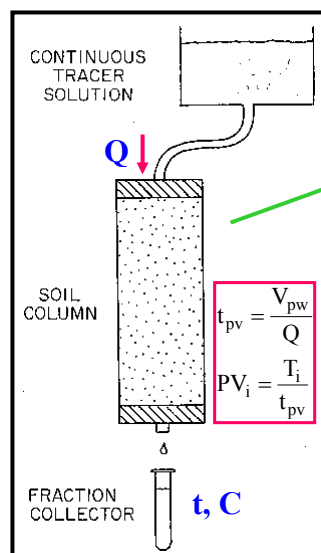
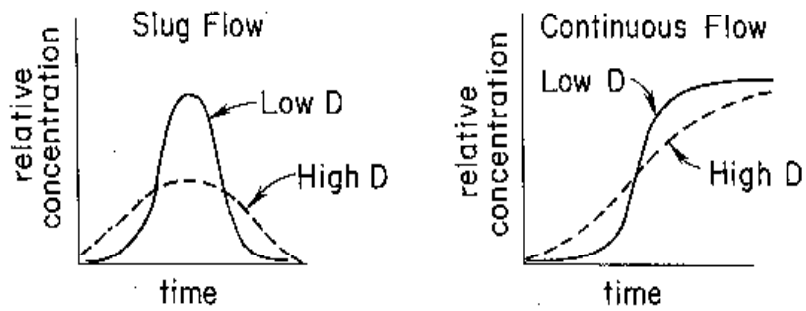
• Φυσικές Διαδικασίες

- Συμμεταφορά
- Διασπορά
- Διάλυση
- Εξάτμιση
- Προσρόφηση
- Filtration
- Διάχυση

• Χημικές Διαδικασίες

- Αντιδράσεις οξειδο-αναγωγής
 - Χημική κατακρύμνηση
 - Ιοντοανταλλαγή
 - Υδρόλυση
- Οξέων και Βάσεων

Επίδραση της διασποράς στη συγκέντρωση ρυπαντών



$$\sigma = \sqrt{2D_x t}$$

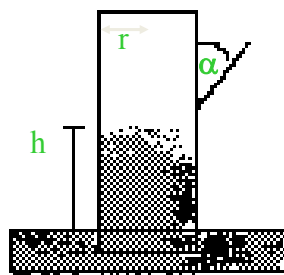
$$D_x = \frac{1}{2} \left(\frac{PV_{84} - PV_{16}}{2PV_{50}} \right)^2 LV$$

$$D_x = \sigma_x V$$

Ακόρεστη Ζώνη

- Δυναμικό περιβάλλον:
 - flow properties in flux: θερμοκρασία, υγρασία, διήθηση, και K , έχουν εποχιακή εξάρτηση.
- Η μεταφορά εξαρτάται από την βαρύτητα, υδατική πίεση και το τριχοειδές φαινόμενο
- Η υδραυλική αγωγιμότητα και το τριχοειδές φαινόμενο είναι συναρτήσεις της υγρασίας
- Η ροή στην ακόρεστη ζώνη επιρεάζεται από την λιθολογία και την υγρασία
- Η διάχυση των ρυπαντών εξαρτάται από τη συμμεταφορά και την διασπορά

Το τριχοειδές Φαινόμενο



Upword force (UF) :

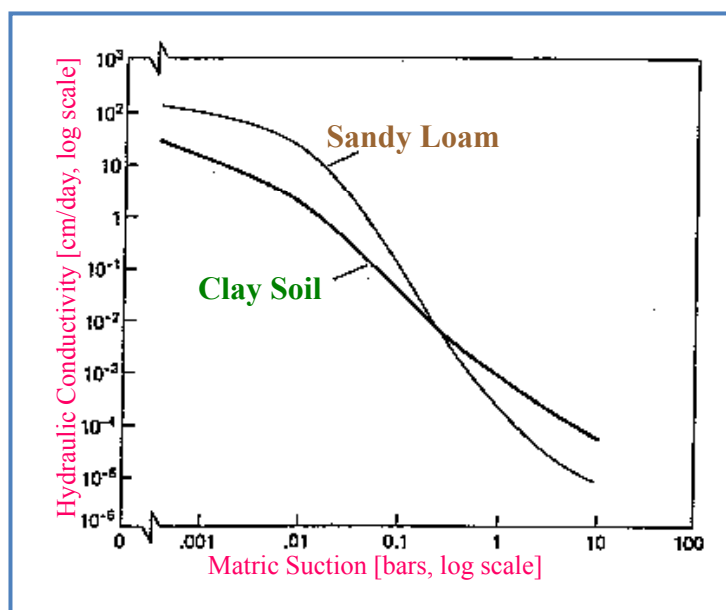
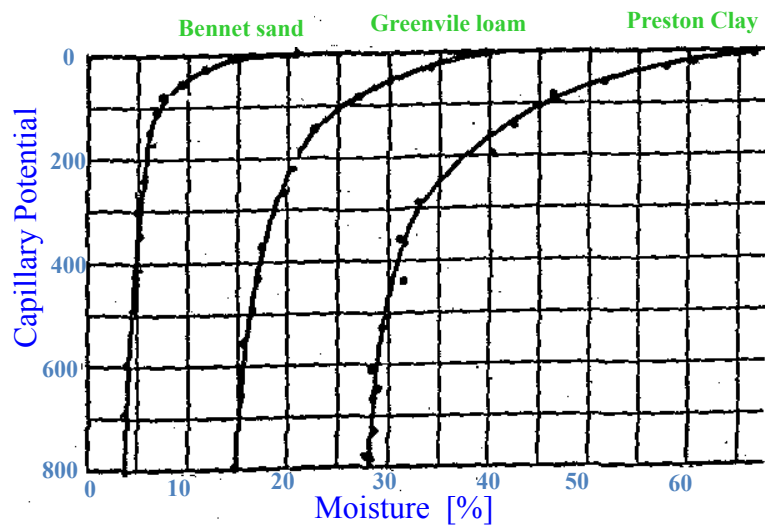
$$UF = T2\pi r\cos(\alpha)$$

Downword force (DF) :

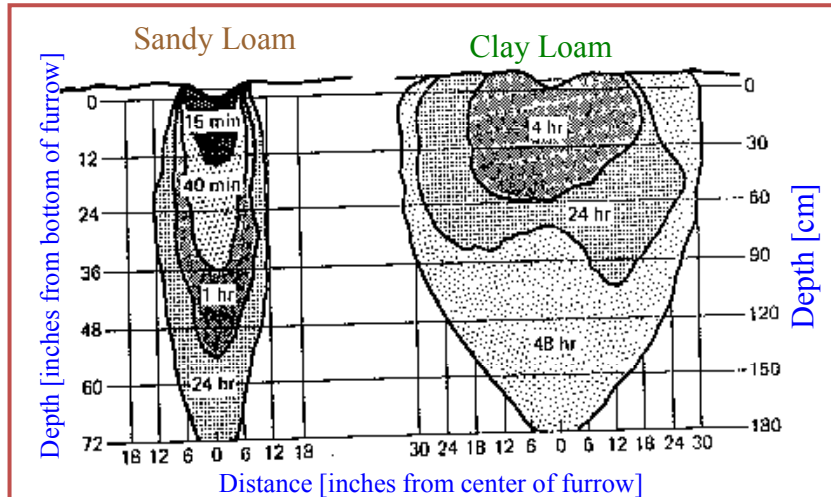
$$DF = h\pi r^2gd$$

$$h = \frac{2T}{rgd}$$

Οι καμπύλες του Richards (1928)



Σύγκριση ροής αρδευτικού νερού σε sandy loam και clay loam.



Note the much more rapid rate of movement in the sand, especially in a downward direction (after Cooney and Peterson)

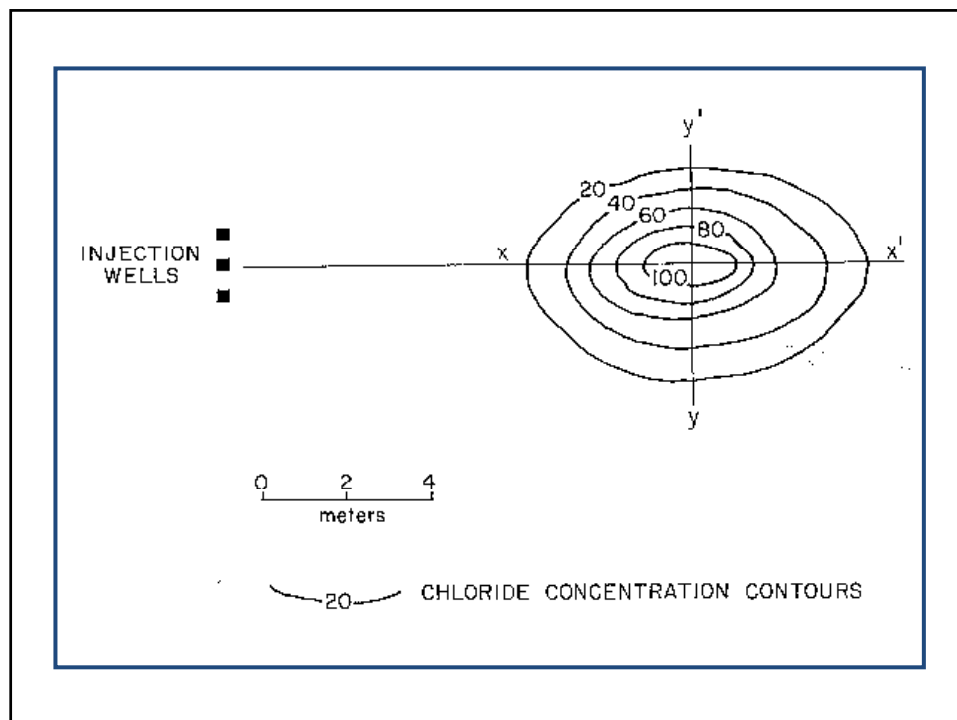
Υπολογισμός Παραμέτρων The Invert Problem

Υπολογισμός των τιμών των συντελεστών της διασποράς
έτσι ώστε οι προσομοιωμένες συγκεντρώσεις να είναι
παρόμοιες με τις παρατηρήσεις πεδίου

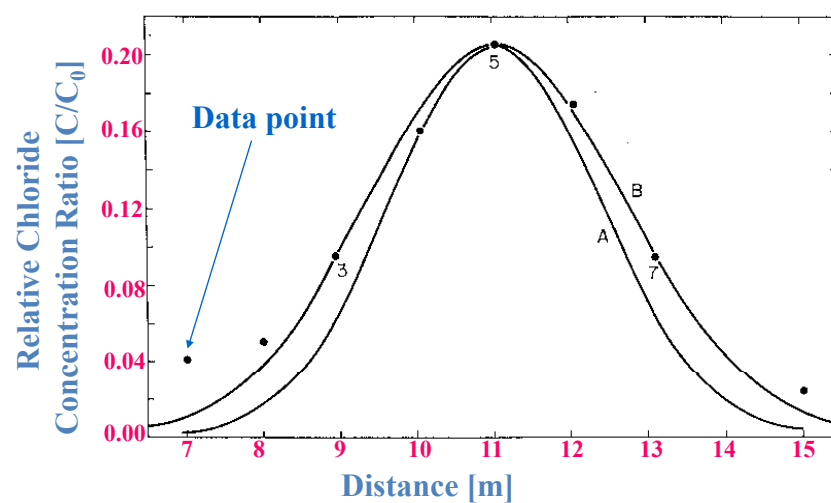
- Πειράματα με στήλες
- Μελέτη πεδίου με ιχθυόετες (natural or forced gradient)
- Μοντέλα

“Το πρόβλημα της κλίμακας”

Μέθοδος	α_x range
Στήλη	mm-cm
Field tracer	cm-m
Μοντέλο	m-10 ⁴ m

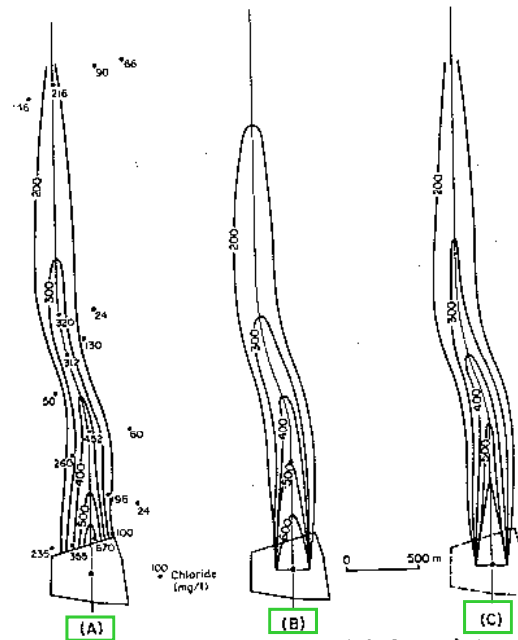


Προφίλ στο κέντρο - 121 days (slow zone)

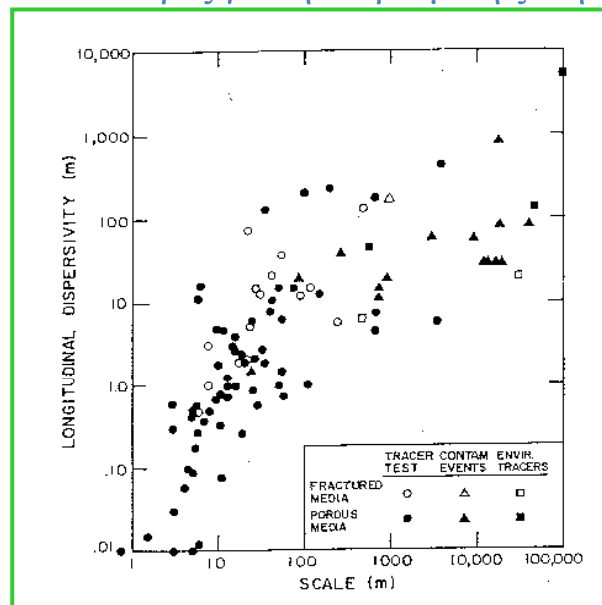


Chloride Concentration Plums:

- A. observed at refuse sip
- B. reproduced by extended pulse model with:
 $\alpha_y = 4\text{m}$ and $Y = 200\text{m}$
- C. reproduced by extended pulse model with:
 $\alpha_y = 2.65\text{m}$ and $Y = 220\text{m}$



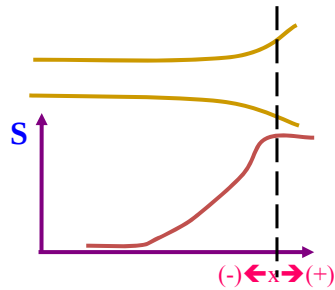
Κλίμακα παρατηρήσεων σε σχέση με τον συντελεστή διασποράς για την κορεσμένη ζώνη



4. Υπολογισμός Παραμέτρων

(E, k, u)

A. Υπολογισμός του E (από δεδομένα αλατότητας)



- Συντηρητικό υλικό
- Σταθερή κατάσταση
- Σταθεροί συντελεστές

$$E \frac{d^2 C}{dx^2} - \bar{u} \frac{dC}{dx} = 0$$

Solution for salinity :

$$\left. \begin{aligned} S &= C_1 e^{gx} + C_2 e^{jx} \\ g &= \frac{u}{E} \\ j &= 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow S = C_1 e^{gx} + C_2$$

$$\rightarrow S = C_1 e^{\frac{ux}{E}} + C_2$$

Boundary conditions :

$$\left. \begin{aligned} 1. \quad & \text{at } x = -\infty \rightarrow S = 0 \\ & \therefore C_2 = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow S_1 = C_1 e^{ux/E}$$

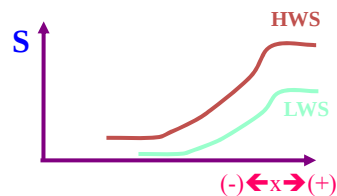
$$\left. \begin{aligned} 2. \quad & \text{at } x = \infty \rightarrow S = S_0 \\ & \therefore C_1 = S_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow S_1 = S_0 e^{ux/E} \text{ for } x \leq 0$$

1. Επιλογή High Water Slack Tide (**HWS** time to go from high to low)

or

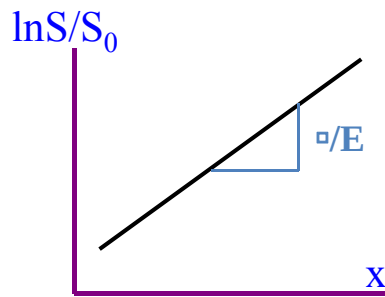
Low Water Slack Tide (**LWS**)

(if motor boat > 20-30mph speed might go faster than tide)



2. Συλλογή δεδομένων και σχεδιασμός $\ln S/S_0 = (u/E)x$:

$$\ln \frac{S}{S_0} = \frac{\bar{u}}{E} x$$



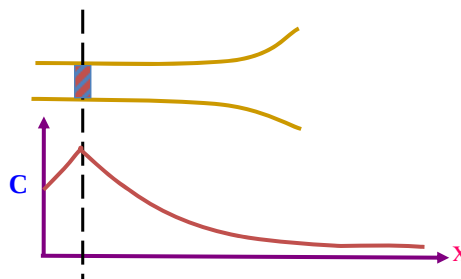
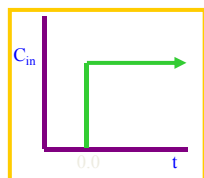
B. Υπολογισμός της ταχύτητας

$$u = Q_{\text{net}}/A$$

Από μελέτες με ιχνηθέτες (dye studies) για καλά αποτελέσματα

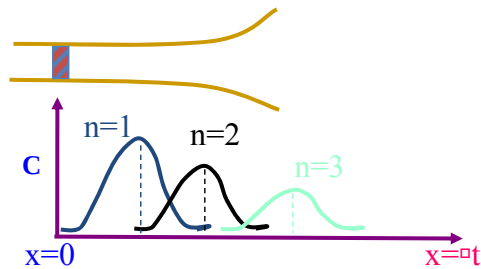
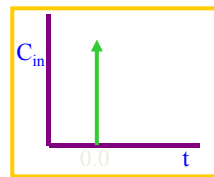
Διάχυση Χρωστικών Ουσιών (Dye Diffusion)

1. Step input – Μόνιμη κατάσταση



2. Impulse input - more commonly used, inject during HWS tide, sample over several tide cycles (Tide cycle $\approx 12.42\text{hr}$)

$$C = \frac{M}{2A\sqrt{\pi Et}} e^{-\frac{(x-ut)^2}{4Et} - kt}$$



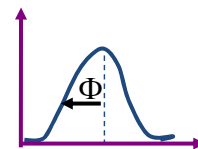
distance:

$\Phi = x - ut$ (relates to any point in the curve)

$x = \bar{u}t$ (mode of curve)

$\Phi = 0 \rightarrow x = ut_3$ (peak concentration)

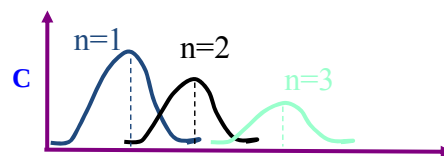
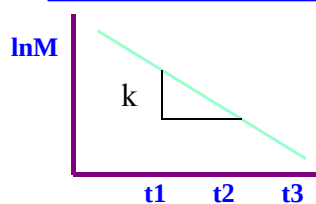
$$C_{px} = \frac{M}{2A\sqrt{\pi et}} e^{-kt}$$



a) $\bar{u}_x = \frac{x_p}{t_n} = \frac{x_{p1}}{12.42\text{hr}} = \frac{x_{p2}}{24.84\text{hr}} = \frac{x_{p3}}{37.26\text{hr}}$

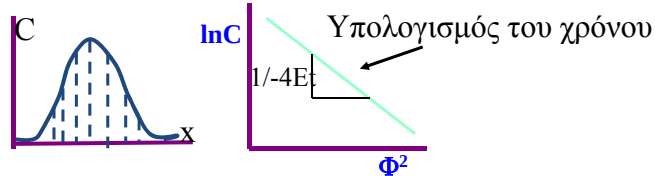
b) Use Rhodamine

$$M = A \int C dx = Q_{\text{net}} \int C dt$$



C. Συντελεστής Διασποράς E_x

$$\left. \begin{aligned} C &= C_{px} e^{-\Phi^2/4Et} \\ \Phi &= (x - ut) \end{aligned} \right\} \rightarrow \ln C = \frac{-\Phi^2}{4Et} - kt + \ln\left(\frac{M}{2A\sqrt{\pi Et}}\right)$$



Plug-flow με Διασπορά: Συστήματα Επεξεργασίας

Boundary Conditions :

- 1) at $x = 0 \rightarrow E \frac{dC}{dx} = u(C - C_{in})$ "prescribed flux condition"
- 2) at $x = L \rightarrow \frac{dC}{dt} = 0$ "zero flux condition"

Υπολογισμός Συντελεστή Διασποράς για Νερά Επιφανείας

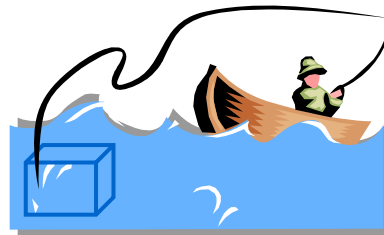
A. Μελέτες με ιχνηθέτες

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Η λύση της εξίσωσης για ιχνηθέτη σε πεδίο χωρίς όρια είναι:

$$C = \frac{M}{2\pi^{2/3} (2E_x t)^{1/2} (2E_y t)^{1/2} (2E_z t)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{(x - u_x t)^2}{2E_x t} + \frac{(y - u_y t)^2}{2E_y t} + \frac{(z - u_z t)^2}{2E_z t} \right\} \right]$$

Δειγματοληψία του πλούμιου στο χώρο και στο χρόνο και μετά μοντελοποίηση



Β. Εμπειρικές εξισώσεις

1. Ποτάμια

α. Διαμήκης διασπορά (after Liu)

$$E_x = \beta \frac{u_x^2 B^3}{U^* A} = \beta \frac{Q_B^3}{U^* D^3}$$

B = mean width

D = mean depth

A = cross – sectional area

Q_B = discharge

$$\beta = 0.5 \frac{U^*}{u_x}$$

$$U^* = \text{bed shear velocity} = \sqrt{\frac{\pi_o}{\rho}} = \sqrt{\frac{f}{8}} u_x^2$$

f = Darcy - weisbach friction factor $\cong 0.02$ (turbulent flow)

u_x = mean stream velocity

π_o = bed shear stress

ρ = density of water

$$\Rightarrow \beta = 0.5 \frac{\sqrt{\frac{f}{8}} u_x^2}{u_x} \cong 0.5 \sqrt{\frac{0.02}{8}} \cong 0.025$$

β. Εγκάρσια διασπορά (after Elder)

$$E_y = \Phi D U^*$$

Φ $\cong 0.23$ (laboratory flume studies)

(Φ is site dependent (varies greatly))

γ. Κάθετη διασπορά (after Jobson & Sayre)

$$E_z = K U^* z \left(1 - \frac{z}{D}\right)$$

K = van Karman constant = 0.4

z = vertical depth dimension

2. Λίμνες

- Η μέθοδο του McEwen
- Ισοζύγιο ενέργειας (Heat Budget)
- Εξίσωση του Mortimer

$$E_z = 0.0142z^{1.49}$$

$$E_z = \text{m}^2/\text{day}$$

$$z = \text{mean depth, m}$$

C. Μεταβλητότητα των Συντελεστών Διασποράς

	E [cm ² /s]
Molecular Diffusion	10 ⁻⁵
Compacted sediment	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵
Bioturbated sediment	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
Lakes - vertical	10 ⁻² -10 ¹
Large rivers - lateral	10 ² -10 ³
- longitudinal	10 ⁴ -10 ⁶
Estuaries - longitudinal	10 ⁶ -10 ⁷

D. Είδη Ιχνηθετών

- Dyes - biodegradable, Rhodamine WT
- Inorganics, Cl⁻, Br⁻
- Radio-tracers, ³⁶Cl

Επιλογή Μοντέλου Μεταφοράς

Advective only - Plug-Flow ☞ Rivers

Dispersive only - "Completely Mixed" ☞ Lakes

Advective-Dispersive - Plug-Flow w/Dispersion ☞ Estuaries, GW

Peclet Number :

$$P_e = \frac{uL}{E} = \frac{(\text{mean velocity})(\text{segment length})}{(\text{dispersion coefficient})}$$

If $P_e \gg 1.0 \Rightarrow$ Advection Predominates

If $P_e \ll 1.0 \Rightarrow$ Dispersion Predominates

Reaction Number:

$$\text{Rxn No.} = \frac{kE}{u^2} = \frac{(\text{first order rxn rate constant})(\text{Dispersion coefficient})}{(\text{mean velocity})^2}$$

If Rxn No. $< 0.1 \Rightarrow$ Advection Predominates $\Rightarrow$ Plug flow

If Rxn No. $> 10.0 \Rightarrow$ Dispersion Predominates $\Rightarrow$ CMS

Διαμερισματοποίηση

Τμηματοποίηση του πεδίου προσομοίωσης σε «καλώς αναμιγμένα» κουτιά γνωστού όγκου και ανταλλαγών

Ισοζύγιο Μάζας για συντηρητικά υλικά και ανισοτροπικές συνθήκες ($E_x \neq E_y \neq E_z$)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Η υπόθεση «καλώς αναμιγμένο» σημαίνει $E_{x,y,z} = \infty$

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum_{K=1}^n Q_{j,k} C_k - \sum_{K=1}^n Q_{l,k} C_k + \sum_{K=1}^n Q'_{j,k} C_k - \sum_{K=1}^n Q'_{l,k} C_k$$

Accumulation = advective + dispersive

Συντελεστές ολικής διασποράς (bulk dispersion coefficients):

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum Q_{j,k} C_k - \sum Q_{i,j} C_j + \sum E'_{j,k} A_{j,k} \frac{(C_k - C_j)}{l_{j,k}}$$

E' = bulk dispersion coefficient

A = interfacial area between compartments

l = distance between midpoints of compartments

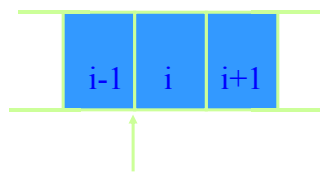
Αριθμητική Διασπορά Διαμερισματοποιημένων Μοντέλων

- Bulk dispersion coefficient=f(κλίμακα)
- Παράδειγμα:

1-D plug flow system

{ -ποτάμι με μεγάλη ροή
-καλή ανάμιξη στις άλλες δύο διαστάσεις

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{where } E_x = 0$$



Interfacial concentration;

$$C_{i-1,i} = f(C_{i-1}, \text{ and } C_i)$$

$$\text{Flux at interface} = QC_{i-1,i}$$

Υποθέτουμε Γραμμική Συσχέτιση:

$$C_{i-1,i} = \alpha C_{i-1} + \beta C_i$$

$$\alpha + \beta = 1$$

α, β = weighs

Backward Diffrence Approximation $\alpha = 1 \beta = 0$

Central Diffrence Approximation $\alpha = 0.5 \beta = 0.5$

forward Diffrence Approximation $\alpha = 0 \beta = 1$

Backward difference method ensures tridiagonal matrix positivity

$$u_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{u_{x,i-1,i} C_{i-1} - u_{x,i,i+1} C_i}{\Delta x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{- \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i-1,i} + \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,i+1}}{\Delta x}$$

$$\text{where } \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i-1,i} = E_{i-1,i} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta x} \text{ and } \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,i+1} = E_{i,i+1} \frac{(C_i - C_{i+1})}{\Delta x}$$

multiply and divide by A = interfacial area

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{Q_{i-1,i} C_{i-1} - Q_{i,i+1} C_i}{A \Delta x} = \frac{- \left(\frac{E_{i-1,i} A_{i-1,i}}{\Delta x} \right) (C_i - C_{i-1}) + \left(\frac{E_{i,i+1} A_{i,i+1}}{\Delta x} \right) (C_i - C_{i+1})}{A \Delta x}$$

Let $A \Delta x = V$

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = -Q_{i-1,i} C_{i-1} - Q_{i,i+1} C_i + E_{i-1,i} A_{i-1,i} \frac{C_{i-1}}{\Delta x} - E_{i,i+1} A_{i,i+1} \frac{C_{i+1}}{\Delta x}$$

Advective fluxes

Dispersive fluxes

$$\text{similarly}$$

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{dC_i}{dt}$$

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο backward difference τα PDE και τα ODE ισοζύγια μάζας είναι τα ίδια

Τότε γιατί έχουμε «αριθμητική διασπορά»?

Taylor's series expansion

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_i = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_i - \frac{\Delta x^2}{6} \left(\frac{\partial^3 C}{\partial x^3} \right)_i + \text{H.O.T}$$

by neglecting these terms we introduce an error

└ Numerical Dispersion

Αν υποθέσουμε ότι ο 2ος όρος της σειράς του Taylor μας δίνει το περισσότερο λάθος :

$$E_x = \frac{u \Delta x}{2} \left(1 - \frac{u \Delta t}{\Delta x} \right)$$

where E_x = artificial numerical dispersion coefficient

- Ένας τρόπος να ελαχιστοποιήσουμε το λάθος είναι να έχουμε πολλά κουτιά :

$$\Delta x \rightarrow 0$$

- Ένας άλλος είναι να αλλάξουμε το Δt ώστε να ελαχιστοποιεί το E_x ενώ διατηρούμε την σταθερότητα του μοντέλου:

$$\Delta t = \min \left(\frac{\Delta x_i}{u_i} \right)$$

Υπολογισμός Συντελεστή Διασποράς για Νερά Επιφανείας

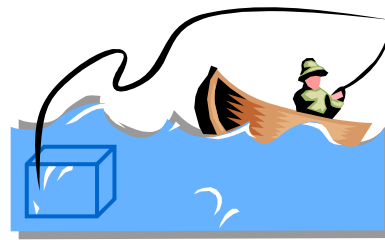
Α. Μελέτες με ιχνηθέτες

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Η λύση της εξίσωσης για ιχνηθέτη σε πεδίο χωρίς όρια είναι:

$$C = \frac{M}{2\pi^{2/3} (2E_x t)^{1/2} (2E_y t)^{1/2} (2E_z t)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{(x - u_x t)^2}{2E_x t} + \frac{(y - u_y t)^2}{2E_y t} + \frac{(z - u_z t)^2}{2E_z t} \right\} \right]$$

Δειγματοληψία του
πλούμιου στο χώρο και
στο χρόνο και μετά
μοντελοποίηση



Β. Εμπειρικές εξισώσεις

1. Ποτάμια

α. Διαμήκης διασπορά (after Liu)

$$E_x = \beta \frac{u_x^2 B^3}{U^* A} = \beta \frac{Q_B^3}{U^* D^3}$$

B = mean width

D = mean depth

A = cross - sectional area

Q_B = discharge

$$\beta = 0.5 \frac{U^*}{u_x}$$

$$U^* = \text{bed shear velocity} = \sqrt{\frac{\pi_o}{\rho}} = \sqrt{\frac{f}{8} u_x^2}$$

f = Darcy - weisbach friction factor $\cong 0.02$ (turbulent flow)

u_x = mean stream velocity

π_o = bed shear stress

ρ = density of water

$$\Rightarrow \beta = 0.5 \frac{\sqrt{\frac{f}{8} u_x^2}}{u_x} \cong 0.5 \sqrt{\frac{0.02}{8}} \cong 0.025$$

b. Εγκάρσια διασπορά (after Elder)

$$E_y = \Phi D U^*$$

$\Phi \cong 0.23$ (laboratory flume studies)

(Φ is site dependent (varies greatly))

c. Κάθετη διασπορά (after Jobson & Sayre)

$$E_z = K U^* z \left(1 - \frac{z}{D}\right)$$

K = van Karman constant = 0.4

z = vertical depth dimension

2. Λίμνες

a. Η μέθοδο του McEwen

b. Ισοζύγιο ενέργειας (Heat Budget)

c. Εξίσωση του Mortimer

$$E_z = 0.0142 z^{1.49}$$

$$E_z = \text{m}^2/\text{day}$$

z = mean depth, m

C. Μεταβλητότητα των Συντελεστών Διασποράς

	E [cm ² /s]
Molecular Diffusion	10 ⁻⁵
Compacted sediment	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵
Bioturbated sediment	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
Lakes - vertical	10 ⁻² -10 ¹
Large rivers - lateral	10 ² -10 ³
- longitudinal	10 ⁴ -10 ⁶
Estuaries - longitudinal	10 ⁶ -10 ⁷

D. Είδη Ιχνηθετών

1. Dyes - biodegradable, Rhodamine WT
2. Inorganics, Cl⁻, Br⁻
3. Radio-tracers, ³⁶Cl

Επιλογή Μοντέλου Μεταφοράς

Advective only - Plug-Flow ⇔ Rivers

Dispersive only - "Completely Mixed" ⇔ Lakes

Advective-Dispersive - Plug-Flow w/Dispersion ⇔ Estuaries, GW

Peclet Number :

$$P_e = \frac{uL}{E} = \frac{(\text{mean velocity})(\text{segment length})}{(\text{dispersion coefficient})}$$

If $P_e \gg 1.0 \Rightarrow$ Advection Predominates

If $P_e \ll 1.0 \Rightarrow$ Dispersion Predominates

Reaction Number:

$$\text{Rxn No.} = \frac{kE}{u^2} = \frac{(\text{first order rxn rate constant})(\text{Dispersion coefficient})}{(\text{mean velocity})^2}$$

If Rxn No. < 0.1 $\Rightarrow$ Advection Predominates $\Rightarrow$ Plug flow

If Rxn No. > 10.0 $\Rightarrow$ Dispersion Predominates $\Rightarrow$ CMS

Διαμερισματοποίηση

Τμηματοποίηση του πεδίου προσομοίωσης σε «καλώς αναμιγμένα» κουτιά γνωστού όγκου και ανταλλαγών

Ισοζύγιο Μάζας για συντηρητικά υλικά και
ανισοτροπικές συνθήκες ($E_x \neq E_y \neq E_z$)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + E_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Η υπόθεση «καλώς αναμιγμένο» σημαίνει $E_{x,y,z} = \infty$

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum_{K=1}^n Q_{j,k} C_k - \sum_{K=1}^n Q_{l,k} C_k + \sum_{K=1}^n Q'_{j,k} C_k - \sum_{K=1}^n Q'_{l,k} C_k$$

Accumulation = advective + dispersive

Συντελεστές ολικής διασποράς (bulk dispersion coefficients):

$$V_j \frac{dC_j}{dt} = \sum Q_{j,k} C_k - \sum Q_{l,k} C_k + \sum E'_{j,k} A_{j,k} \frac{(C_k - C_j)}{l_{j,k}}$$

E' = bulk dispersion coefficient

A = interfacial area between compartments

l = distance between midpoints of compartments

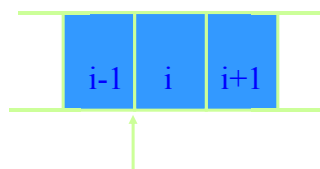
Αριθμητική Διασπορά Διαμερισματοποιημένων Μοντέλων

- Bulk dispersion coefficient=f(κλίμακα)
- Παράδειγμα:

1-D plug flow system

- ποτάμι με μεγάλη ροή
- καλή ανάμιξη στις άλλες δύο διαστάσεις

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} = E_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{where } E_x = 0$$



Flux at interface= $QC_{i-1,i}$

Interfacial concentration;
 $C_{i-1,i} = f(C_{i-1}, \text{ and } C_i)$

Υποθέτουμε Γραμμική Συσχέτιση:

$$C_{i-1,i} = \alpha C_{i-1} + \beta C_i$$

$$\alpha + \beta = 1$$

α, β = weighs

Backward Diffrence Approximation $\alpha = 1 \beta = 0$

Central Diffrence Approximation $\alpha = 0.5 \beta = 0.5$

forward Diffrence Approximation $\alpha = 0 \beta = 1$

Backward difference method ensures tridiagonal matrix positivity

$$u_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{u_{x,i-1,i} C_{i-1} - u_{x,i,i+1} C_i}{\Delta x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{- \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i-1,i} + \left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,i+1}}{\Delta x}$$

where $\left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i-1,i} = E_{i-1,i} \frac{(C_i - C_{i-1})}{\Delta x}$ and $\left(E_x \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{i,i+1} = E_{i,i+1} \frac{(C_i - C_{i+1})}{\Delta x}$

multiply and divide by A = interfacial area

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{Q_{i-1,i} C_{i-1} - Q_{i,i+1} C_i}{A \Delta x} = \frac{- \left(\frac{E_{i-1,i} A_{i-1,i}}{\Delta x} \right) (C_i - C_{i-1}) + \left(\frac{E_{i,i+1} A_{i,i+1}}{\Delta x} \right) (C_i - C_{i+1})}{A \Delta x}$$

Let $A \Delta x = V$

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = -Q_{i-1,i} C_{i-1} - Q_{i,i+1} C_i + E_{i-1,i} A_{i-1,i} \frac{C_{i-1}}{\Delta x} - E_{i,i+1} A_{i,i+1} \frac{C_{i+1}}{\Delta x}$$

Advective fluxes

Dispersive fluxes

similarly

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{dC_i}{dt}$$

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο backward difference τα PDE και τα ODE ισοζύγια μάζας είναι τα ίδια

Τότε γιατί έχουμε «αριθμητική διασπορά»?

Taylor's series expansion

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_i = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta x} + \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_i - \frac{\Delta x^2}{6} \left(\frac{\partial^3 C}{\partial x^3} \right)_i + \text{H.O.T}$$

by neglecting these terms we introduce an error

└─ Numerical Dispersion

Αν υποθέσουμε ότι ο 2ος όρος της σειράς του Taylor μας δίνει το περισσότερο λάθος :

$$E_x = \frac{u\Delta x}{2} \left(1 - \frac{u\Delta t}{\Delta x} \right)$$

where E_x = artificial numerical dispersion coefficient

- Ένας τρόπος να ελαχιστοποιήσουμε το λάθος είναι να έχουμε πολλά κουτιά :

$$\Delta x \rightarrow 0$$

- Ένας άλλος είναι να αλλάξουμε το Δt ώστε να ελαχιστοποιεί το E_x ενώ διατηρούμε την σταθερότητα του μοντέλου:

$$\Delta t = \min \left(\frac{\Delta x_i}{u_i} \right)$$

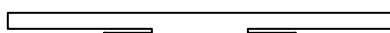
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

- Ισορροπία και Στοιχειομετρία
- Ταξινόμηση των αντιδράσεων
- Μοντέλα κινητικής των αντιδράσεων
- Υπολογισμός παραμέτρων

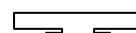
Κινητική Χημικών Αντιδράσεων

Συσσώρευση = Mass Flux in – Mass Flux out $\pm$ Αντιδράσεις



Όροι Μεταφοράς

(Transport terms)



Όρος τύχης

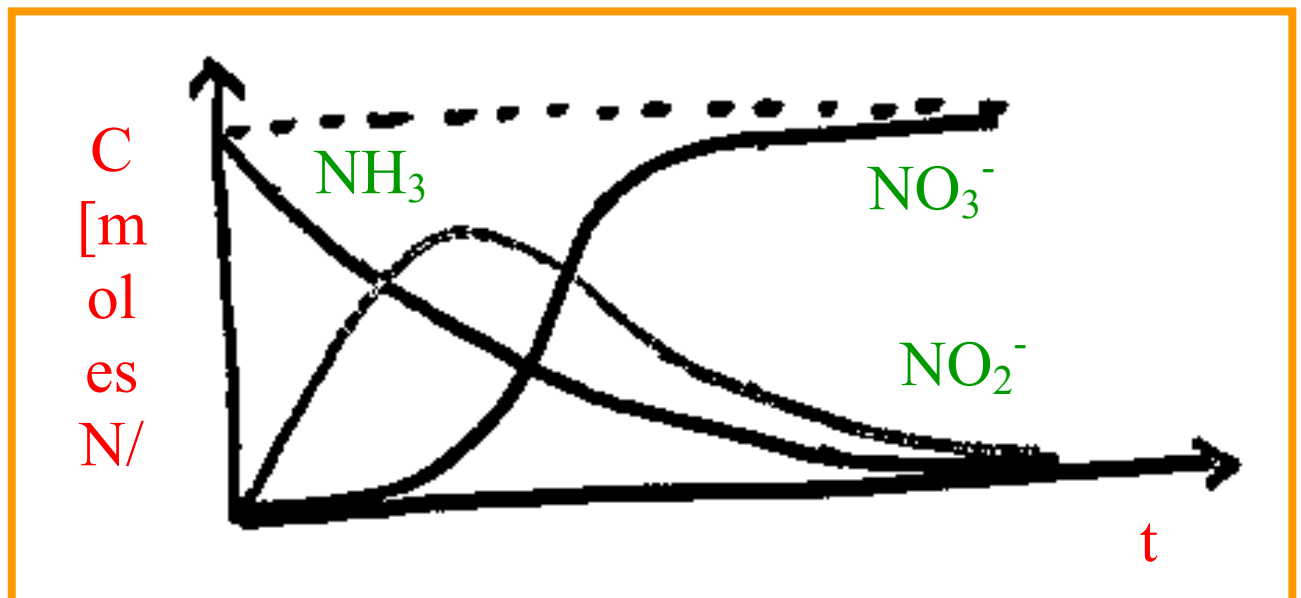
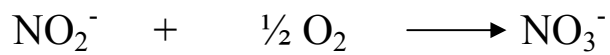
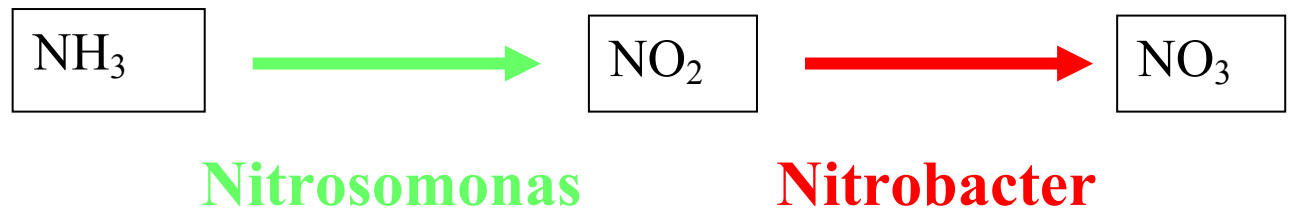
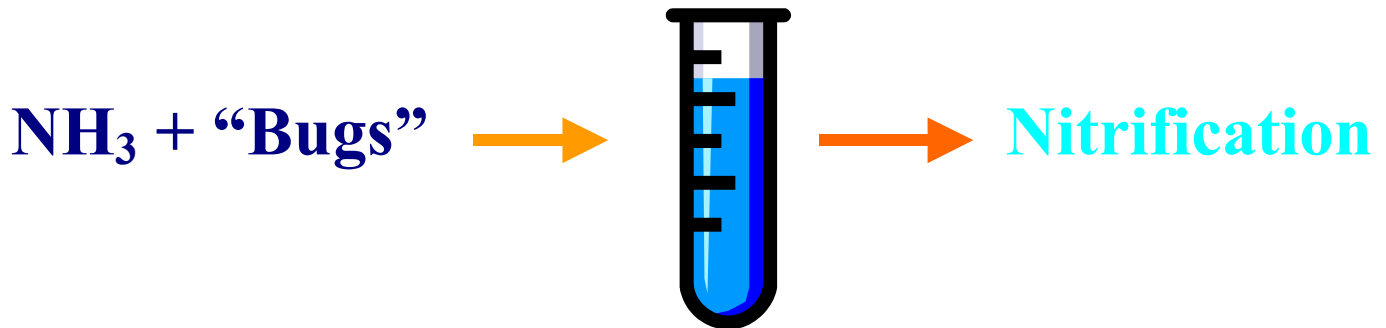
(Fate term)

Είδη αντιδράσεων:

- Φυσικές αντιδράσεις: Καθίζηση
Μεταφορά αερίων
Απορρόφηση
- Χημικές αντιδράσεις για οργανικά και χημικά τοξικά:
Υδρόλυση
Φωτόλυση
Οξείδωση
- Βιολογικές και βιοαποικοδόμησης αντιδράσεις:
Βιοδιάσπαση
Βιομετασχηματισμός
Κατανάλωση θρεπτικών
Νιτροποίηση $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$
Απονιτροποίηση $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ (gas)
Οξειδοαναγωγή

Έννοια 1: Συνέχεια της Μάζας

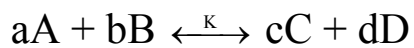
Παράδειγμα: Αντιδράσεις Νιτροποίησης



Έννοια 2. Χημική Ισορροπία

(όπως ορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια του

Gibbs)



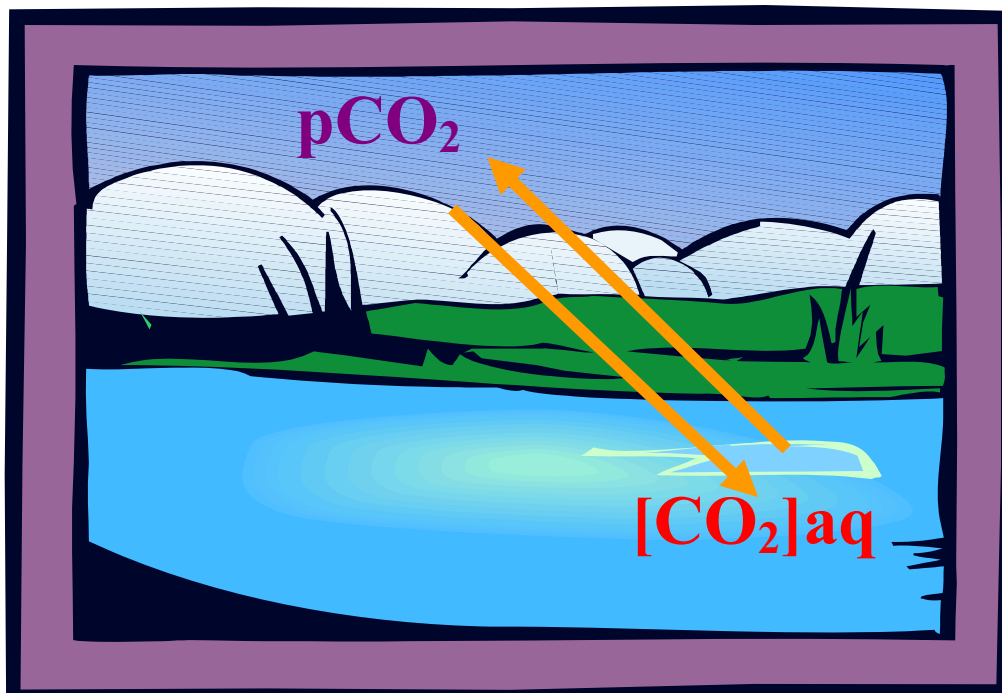
Σταθερά Ισορροπίας, $K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$, $K = f(T, P)$

Παράδειγμα



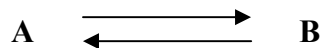
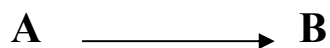
$$K_a = \frac{\{NH_3\}\{H^+\}}{\{NH_4^+\}}$$

Έννοια 3: Φυσική ισορροπία



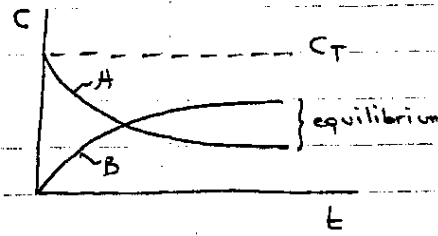
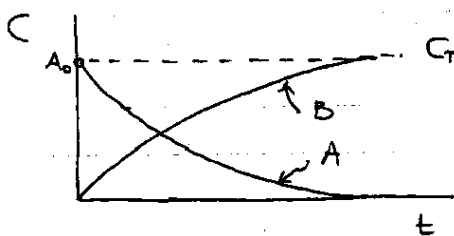
Νόμος του Henry (για αραιά διαλύματα)

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{p_{\text{CO}_2}}$$



Αναντίστροπτη αντίδραση
(irreversible rxn)

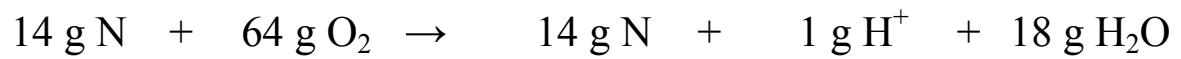
Αντιστρεπτή αντίδραση
(reversible rxn)



Έννοια 4: Στοιχειομετρία



1 mole 2 mole



1 mg/lit $\text{NH}_3\text{-N}$ απαιτούν $64/14 = 4.57 \text{ mg/lit O}_2$ (Διαλελυμένο

Οξυγόνο που απαιτείται για την αντίδραση)

Έννοια 5: Ταξινόμηση των αντιδράσεων

- **Ομογενείς αντιδράσεις** (συμβαίνουν σε μία φάση)

Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της αντίδρασης:

T, μέγεθος, μορφή και φορτίο των ιόντων,

Ιοντικό δυναμικό του διαλύματος, πίεση και ιξώδες.

Δυο τύποι:

Στοιχειώδης (η στοιχειομετρία εκφράζει μια θεμελιώδη διεργασία της σύγκρουσης των σωμάτων)

Μη στοιχειώδης (η ταχύτητα της αντίδρασης δεν βασίζεται στην στοιχειομετρία, τυπικά είναι αποτέλεσμα των στοιχειωδών αντιδράσεων)

Ετερογενείς αντιδράσεις (περιλαμβάνουν δυο φάσεις) π.χ. προσρόφηση, κατάλυση επιφανείας, κατακρύμνηση

Παράγοντες: πυκνότητα πεδίου

Ελεύθερη ενέργεια διεπιφάνειας

Διάταξη των ειδών στην επιφάνεια

Μικτή ενέργεια (mixing energy)

διαλύματος

Χημική Κινητική

Ορισμός του ρυθμού αντίδρασης, r_i

$$r_i = \frac{1}{\Delta V} \left(\frac{dN_i}{dt} \right) = \frac{\text{Change of moles reacting}}{\text{Change of volume and time}}$$

$$r_i = \frac{dC_i}{dt}, \text{ για κλειστά συστήματα μόνο}$$

για ανοικτά συστήματα – περιλαμβανομένου μεταφοράς

Από τη Θεωρία Σύγκρουσης των Σωμάτων: $A + B \rightarrow C$

(Σύγκρουση δυο σωμάτων)

Ο νόμος της Δράσης των Μαζών (Μοριακότητα):

$$r_A \propto [A][B] \rightarrow r_A = -k[A][B]$$

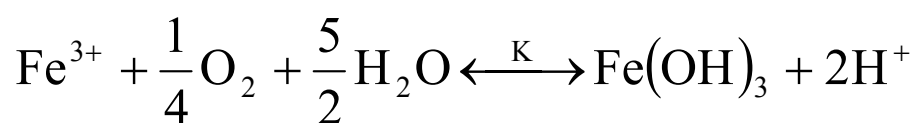
Ο ρυθμός ταχύτητας της αντίδρασης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των αντιδρώντων

Στοιχειώδης αντίδραση



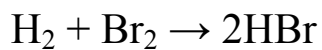
$$-r_A = k[A]^a[B]^b = -\frac{d[A]}{dt}, \text{ -ve} = \text{εξαφάνιση(dissapper.)},$$

+ve = σχηματισμός (formation)



$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = -k[\text{Fe}^{3+}][\text{O}_2]^{1/4}$$

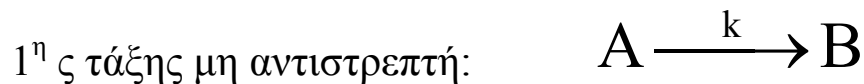
Μη στοιχειώδης αντίδραση



$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

B) Σταθερές ρυθμού ταχύτητας (Rate Constants)

Η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης έχει διαφορετικές τιμές για κάθε αντίδραση



$$\frac{dA}{dt} = -k[A], \quad k=1/T$$

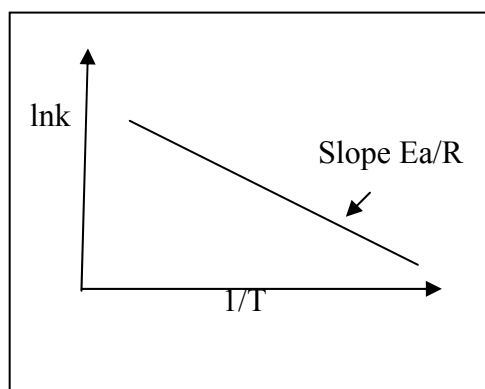


$$\frac{dA}{dt} = -k[A]^2, \quad k = \frac{L^3}{MT}$$

$$k = f(T, pH)$$

Νόμος σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης του Arrhenius

$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$, (το θεωρητικό υπόβαθρο καλύπτεται από τις θεωρίες σύγκρουσης και μεταβολής (collision and transition theories))



E_a = ενέργεια ενεργοποίησης, cal/mole
 R = σταθερά αερίων = 1.99 cal/⁰k-mole
 T = θερμοκρασία = ⁰k
 A = σταθερά αντίδρασης (frequency factor)
 = σταθερή για κάθε αντίδραση

$$k_1 = Ae^{\frac{-E}{RT_1}}, k_2 = Ae^{\frac{-E}{RT_2}}, \text{ οπότε } \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \rightarrow$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Άλλος μετασχηματισμός

$$k_T = k_{20^\circ\text{C}} \Theta^{T-20}, \text{ όπου } \Theta \text{ είναι μια εμπειρική σταθερά}$$

που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης = 1.02-1.1

Η προσέγγιση Q_{10} , μετράται k_{T+10} και k_T , οπότε $Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T}$,

όπου $Q_{10} = f(E_a, T)$

Τύποι αντιδράσεων

1. αντιστρεπτές $A \leftrightarrow B$

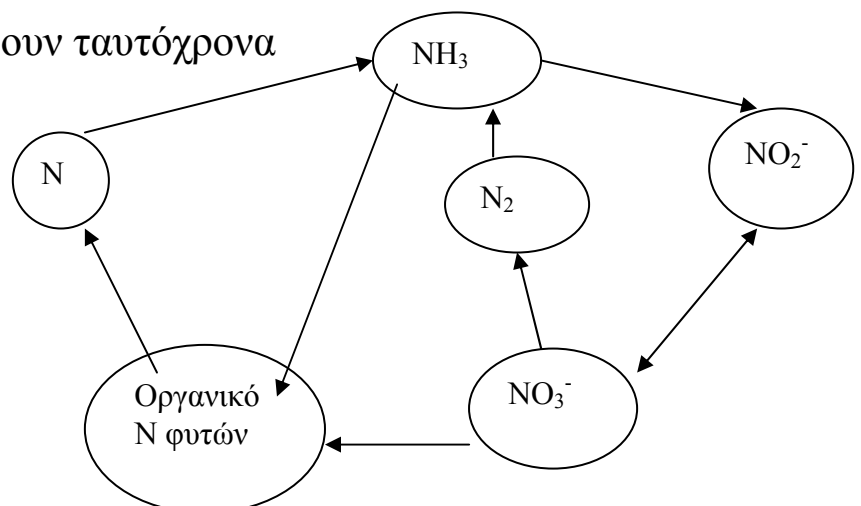
μη αντιστρεπτές $A \rightarrow B$

2. εν σειρά $A \rightarrow B \rightarrow C$

παράλληλες NH_3 (κατανάλωση από τα φυτά) $\rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$

3. Κύκλοι και τροφική αλυσίδα

Όλες οι αντιδράσεις δρουν ταυτόχρονα



Μαθηματική επίλυση στοιχειωδών αντιδράσεων

Υποθέτουμε ένα σύστημα Batch.



at $t=0$, $C=C_0$

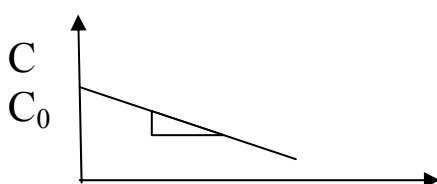
A. Μηδενικής τάξης αντίδραση

Π.χ. Μηδενικής τάξης βιοδιάσπαση

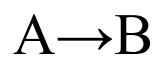
$$\frac{dC}{dt} = -k \rightarrow \int_{C_0}^C dC = -k \int_0^t dt \rightarrow C = C_0 - kt$$

Μηδενικής τάξης

Μείωση / αποδόμηση αντιδράσεων



B. 1^{ης} τάξης αντίδραση (απόδομησης, μη αντιστρεπτή)

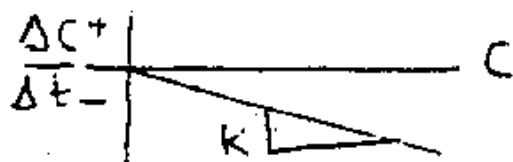
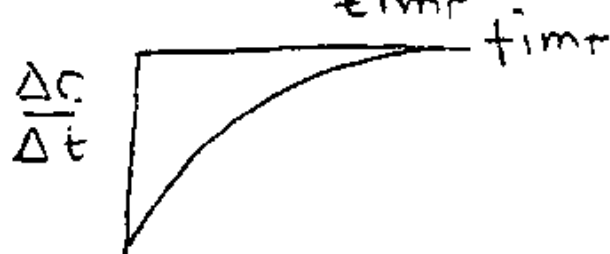
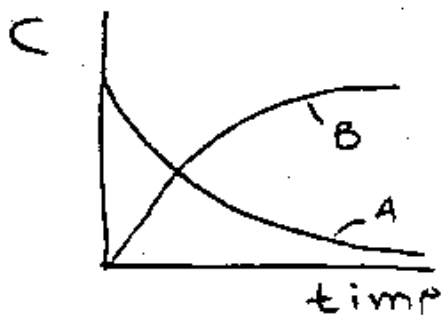
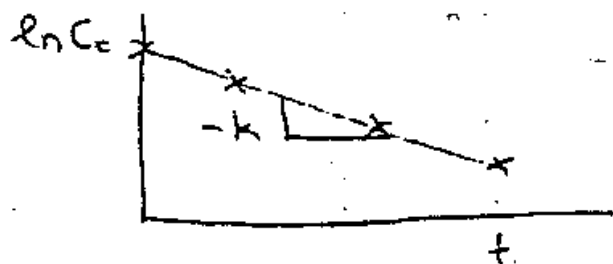


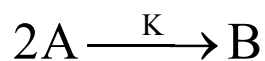
$$\frac{\Delta C}{\Delta t} \propto C$$

$$\frac{dC}{dt} = -kC \rightarrow C = C_0 e^{-kt}$$

Υπολογισμός παραμέτρων

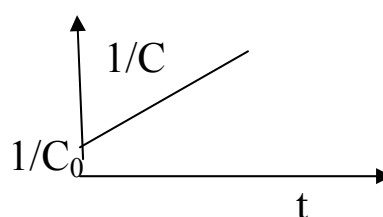
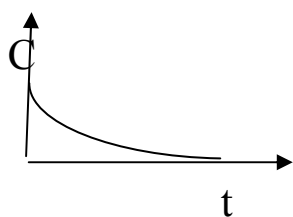
$$\ln C = \ln C_0 - kt$$



C. 2^{ης} τάξης, μη αντιστρεπτή αντίδραση

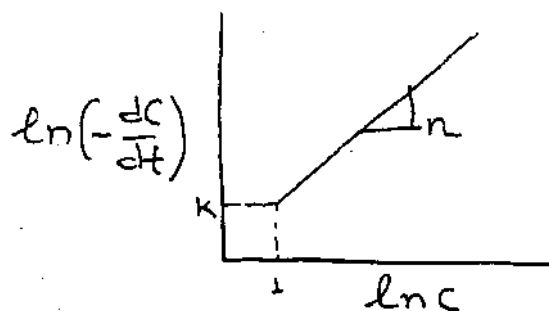
$$\frac{dC}{dt} = -kC^2$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = -k \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

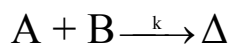
**D. Γενικής τάξης, μη αντιστρεπτή αντίδραση**

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

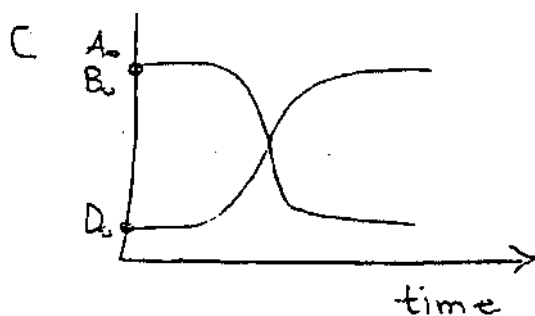
$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \rightarrow \ln\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \ln k + n \ln C$$



Ε. 2^{ης} τάξης, 2 αντιδρώντα, μη αντιστρεπτή αντίδραση



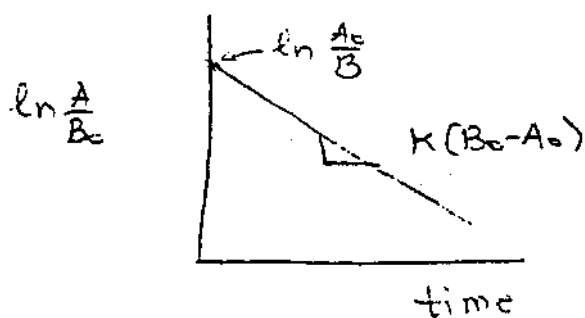
Οργανικό + Βακτήρια → Utilized substrate
υπόστρωμα bugs



$$\left. \begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -kAB \\ B &= B_0 - B \text{ αντιδρων} = \\ &= B_C - A \text{ αντιδρων} = \\ &= B_0 - (A_C - A) \end{aligned} \right\}$$

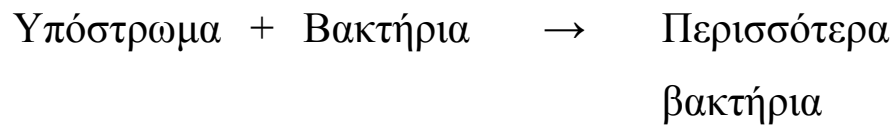
$$\frac{dA}{dt} = -kAB_C + kAA_C - kA^2 \quad (\text{μη γραμμική διαφορική εξίσωση})$$

$$\rightarrow \ln \frac{A}{B_C} - \ln \frac{A_0}{B} = -k(B_0 - A_0)t$$



F. Αντίδραση Αυτοκατάλυσης

(ένα προϊόν καταλύει την αντίδραση)



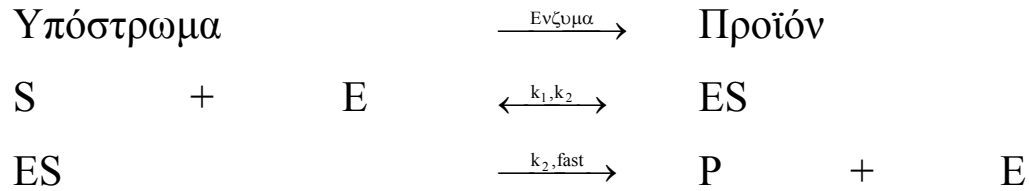
(απαιτούνται βακτήρια για να ξεκινήσει η αντίδραση)

$$-r_A = kAB$$

$$B = B_0 + (A_0 - A) \quad \left. \vphantom{B = B_0 + (A_0 - A)} \right\} -r_A = kAB_0 - kAA_0 - kA^2$$

G. Κινητική Michaelis Menten (Monod)

Αντίδραση με ενζυμικό υπόστρωμα



$$r_{ES} = k_1 SE - k_{-1}(ES) - k_2(ES)$$

$$r_p = k_2(ES)$$

$$r_{ES} \cong 0 \leftarrow (\text{μικρή διάρκεια, η δεύτερη αντίδραση είναι γρήγορη})$$

$$E_0 = E + (ES) \quad \left(E_0 : \text{αρχικό ενζυμο} \right)$$

$$0 = k_1 S(E_0 - (ES)) - k_{-1}(ES) - k_2(ES) \rightarrow ES = \frac{k_1 S E_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 S}$$

$$r_p = k_2(ES) \Rightarrow$$

$$r_p = \frac{k_2 k_1 S E_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 S} = \frac{\frac{k_2 k_1}{k_1} S E_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + S} \Rightarrow$$

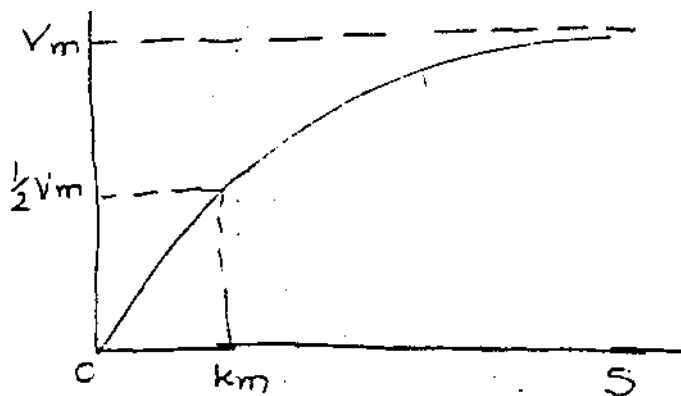
$$r_p = \frac{k_2 S E_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + S}$$

Αν θέσουμε $V_m = k_2 E_0$ = μέγιστη ταχύτητα

ανάπτυξης

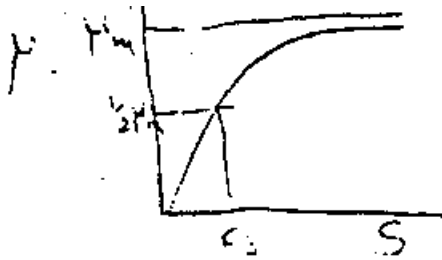
$$k_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$r_p = \frac{V_m S}{k_m + S}, \text{ χρήση υποστρώματος}$$



k_m : σταθερά ημίσειου κορεσμού (half sat. constant)

Κινητική Monod: Ανάπτυξη βακτηρίων, χρήση υποστρώματος



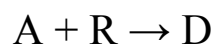
$$\mu = \frac{\mu_m S}{k_s + S}$$

μ : μέγιστη ταχύτητα ανάπτυξης του προϊόντος

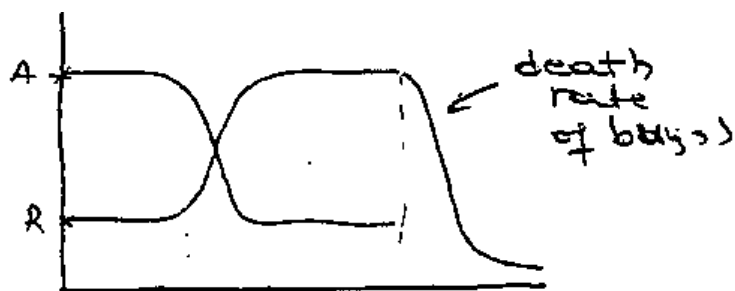
$\mu_{\max}$: ειδική ταχύτητα ανάπτυξης

S : υπόστρωμα

k_s : ημίσεια σταθερά κορεσμού

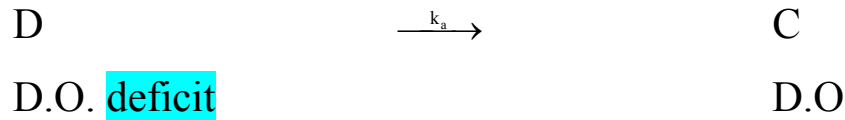


Υπόστρωμα + βακτήρια (bugs) $\rightarrow$ χρησιμοποιημένο υπόστρωμα



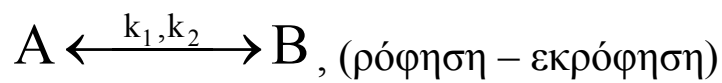
Η. Εφαρμογές

- 1^{ης} τάξης:μη αντιστρεπτή
ανα-αερισμός



$$D = D_0 e^{-k_a t}$$

- 1^{ης} τάξης αντιστρεπτή αντίδραση



$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_2 B$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_2 B + k_1 A \quad \text{Συντήρηση της μάζας } C_T = A + B$$

Λύση:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_2 (C_T - A)$$

$$\frac{dA}{dt} = (-k_1 - k_2) A + k_2 C_T$$

$$\frac{dA}{dt} + (k_1 + k_2) A = k_2 C_T$$

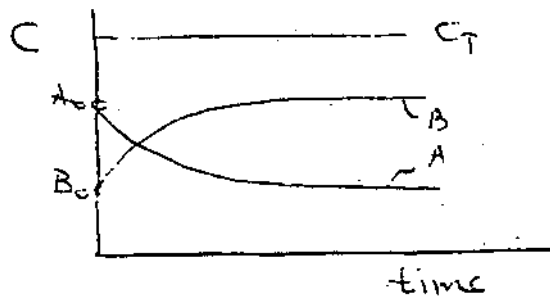
1^{ης} τάξης, γραμμική, μη ομογενείς διαφορική εξίσωση

$$\frac{dy}{dt} + p(t)y = g(t)$$

$$P = \int_0^t p(t)dt = (k_1 + k_2)t$$

$$y = y_0 e^{-P(t)} + e^{-P(t)} \int e^{P(t)} g(t) dt$$

$$A = (A_0 e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2 C_T}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}))$$



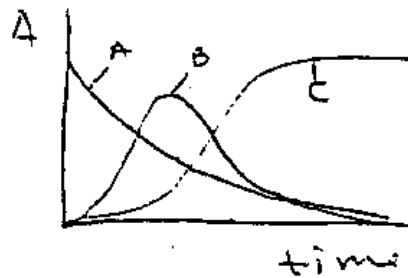
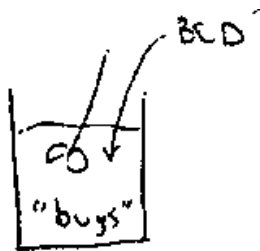
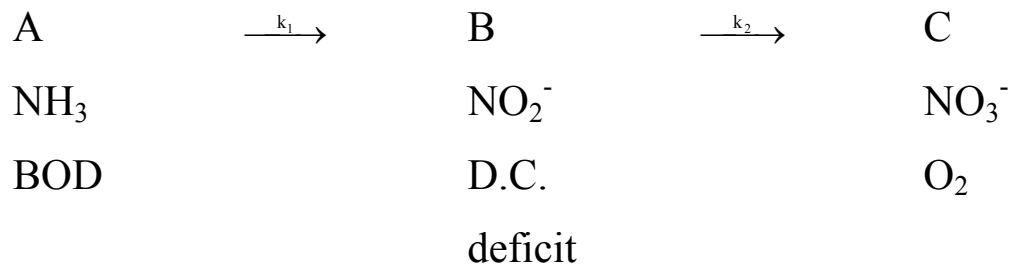
Σταθερή κατάσταση (Steady state)

$$\frac{dA}{dt} = 0 \rightarrow k_1 A = k_2 B \rightarrow \frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \frac{C_T - A}{A} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow$$

$$A_{ss} = \frac{k_2 C_T}{k_1 + k_2}$$

Αυτή είναι η υπόθεση όταν $t \rightarrow \infty$, $e^{-\infty} = 0$

J. Διαδοχικές αντιδράσεις (Consecutive Reactions)



$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B \quad (3)$$

Λύση του (1) $\rightarrow A = A_0 e^{-k_1 t}$

Παρόμοια $\frac{dy}{dt} + p(t)y = g(t)$

Η λύση είναι:

$$B = B_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

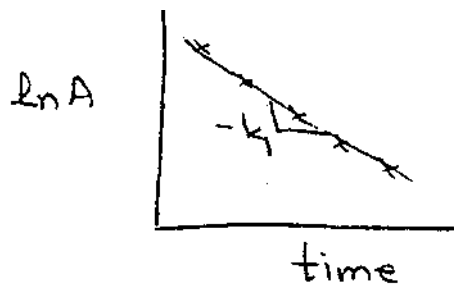
D.O. deficit, Εξίσωση Streeter-Phelps σε ποτήρι ζέσης (beaker)

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \text{ ολοκληρώνουμε}$$

Υπολογισμός παραμέτρων

(k_1)

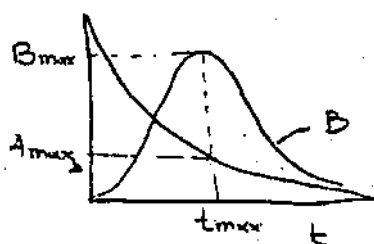


(k_2)

$$\frac{dB}{dt} = 0 \rightarrow B = B_{\max}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B = 0$$

$$\Rightarrow k_2 = k_1 \frac{A_{\max}}{B_{\max}}$$



Πώς να βρω το $t_{\max}$;

$$\frac{dB}{dt} = 0 \rightarrow \text{λύνουμε ως προς } t_{\max}$$

Υποθέτουμε ότι

$$\frac{dB}{dt} = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) =$$

$B_0=0$ Διαφορική
εξίσωση (4) ως προς
το χρόνο

$$\frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}}) = 0$$

$$-k_1 e^{-k_1 t_{\max}} + k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = 0 \Rightarrow$$

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}} \Rightarrow$$

$$e^{(-k_1 + k_2)t_{\max}} = \frac{k_2}{k_1}$$

οπότε για $B_0=0$ ισχύει:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

Αν $B_0 \neq 0$ τότε:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[\frac{k_2}{k_1} \left(1 - \frac{B_0}{FA_0} \right) \right], \text{ όπου } F = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

Κινητική μη στοιχειωδών αντιδράσεων

Δυο τύποι:

- **Μη αλυσσωτές αντιδράσεις**

αντιδρώντα → ενδιάμεσα προϊόντα

ενδιάμεσα προϊόντα → → προϊόντα

- **Αλυσσωτές αντιδράσεις**

αντιδρώντα → ενδιάμεσα προϊόντα

έναρξη

ενδιάμ. προϊόντα _ αντιδρώντα → ενδιάμ. προϊόντα +

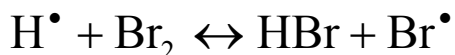
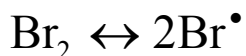
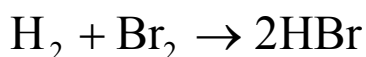
προϊόντα **διάδοση**

ενδιάμεσα προϊόντα → προϊόντα

τερματισμός

Τύποι ενδιάμεσων προϊόντων

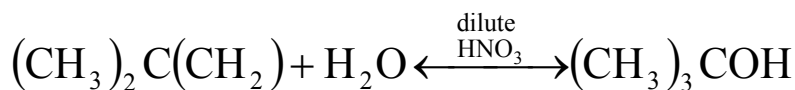
1) Ελεύθερες ρίζες



αυτός ο μηχανισμός εξηγεί την έκφραση της ταχύτητας (rate expression)

2) Ενδιάμεσα μοριακά προϊόντα (Michaelis - Menton)

3) Ενδιάμεσα ιοντικά προϊόντα



ισοβουτένιο

τεταρτο-βουτυλο-αλκοόλη

σχηματισμός των ανθρακικών ιόντων(τα περισσότερα στον τομέα των οργανικών)

4) Σύμπλοκα μετάπτωσης

Σχηματισμός μη σταθερών συμπλόκων, λόγω των πολυάριθμων συγκρούσεων ανάμεσα στα αντιδρώντα μόρια, που οδηγεί σε μια ευρεία κατανομή ενεργειών→μη σταθερά σύμπλοκα

Παράδειγμα: $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$

Υποθέτουμε δυο βήματα



Στην κατάσταση ισορροπίας:

$$-\frac{d\text{A}}{dt} = -\frac{d\text{B}}{dt} = \frac{d(\text{AB})}{dt} = k(\text{AB}^*) = k k^* (\text{A})(\text{B})$$

$$\therefore k_f = k k^*$$

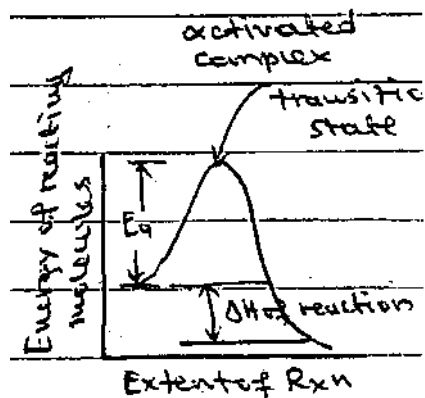
Από τη θερμοδυναμική

$$\Delta G^* = -RT \ln k^*$$

$$k_f = k \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$k_f = \left[k \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \right] - \left[\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \right]$$



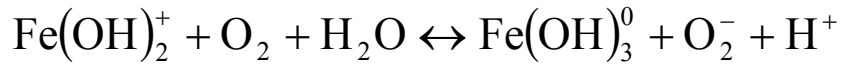
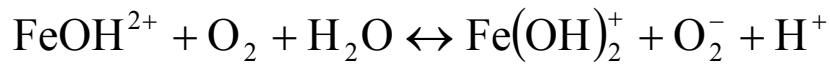
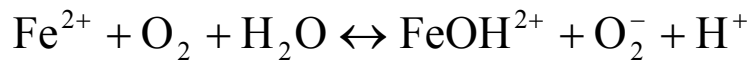
$$k_f = \lambda e^{\frac{-E_a}{RT}}, \text{ εξίσωση Arrhenius}$$

όπου, $\lambda = k \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)$ και $\Delta H^* = E_a$ η ενέργεια

ενεργοποίησης, όπου χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία

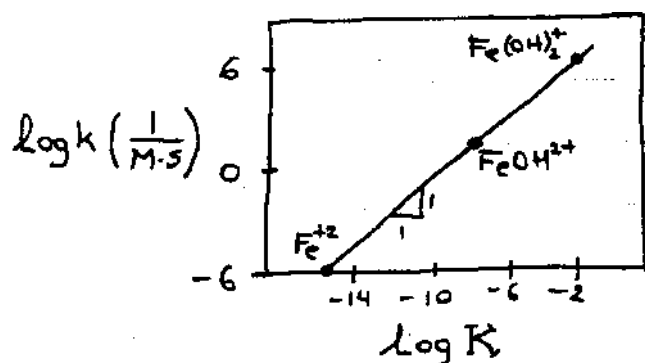
Γραμμικές σχέσεις ελεύθερης ενέργειας

Παράδειγμα:



όπου O_2^- ή ρίζα του υπεροξειδίου του οξυγόνου.

Ο Wehrli βρήκε



μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης και στην σταθερά της ισορροπίας των συνδεδεμένων αντιδράσεων

Γραμμική σχέση ελεύθερης ενέργειας (Linear Free Energy Relationships, LFER) $\ln k_2 - \ln k_1 = a(\ln K_2 - \ln K_1)$

$$\frac{-\Delta G_2^* + \Delta G_1^*}{RT} = a \left(\frac{-\Delta G_2^0 + \Delta G_1^0}{RT} \right), \text{όπου } \Delta G_2^* \text{ ελεύθερη ενέργεια}$$

ενεργοποίησης και ΔG_1^0 η ελεύθερη ενέργεια. Είναι δύσκολο να οριστούν οι σχέσεις της ενέργειας της δομής(structure activity).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΛΙΜΝΩΝ

- ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΩΝΤΑΣ ΤΩΝ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ
- ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΛΙΜΝΗΣ
- MONTELO DILLON
- ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΥ

Ορισμός: **Ευτροφισμός** είναι η διαδικασία εμπλουτισμού των νερών με τροφικά συστατικά, κυρίως άζωτο και φώσφορο, η οποία ενισχύει την πρωτογενή παραγωγικότητα. Η έντονη προσθήκη τροφικών υλικών έχει σαν αποτέλεσμα την υπερβολική ανάπτυξη της βιομάζας των φυτών (πλαγκτονικής μορφής και φυτά με ρίζες) σε επίπεδο που θεωρείται ότι λειτουργεί ανασταλτικά στις επιθυμητές χρήσεις του νερού.

Επιδράσεις του Ευτροφισμού

- A. Αυξημένη συγκέντρωση θρεπτικών
- B. Αυξημένη πυκνότητα άλγους (algal)
- Γ. Μείωση της συγκέντρωσης του διαλελυμένου οξυγόνου και αναερόβιο υπολίμνιο (+ ανατροφοδότηση)
- Δ. Μειωμένη διείσδυση του φωτός
- E. Ενοχλητικές συνθήκες (μπλε – πράσινο άλγος, έντονη δυσοσμία, ανάπτυξη υδρόβιων ζιζανίων)
- Z. Μείωση / εξάλειψη των ψαριών καλής ποιότητας (decreased diversity)

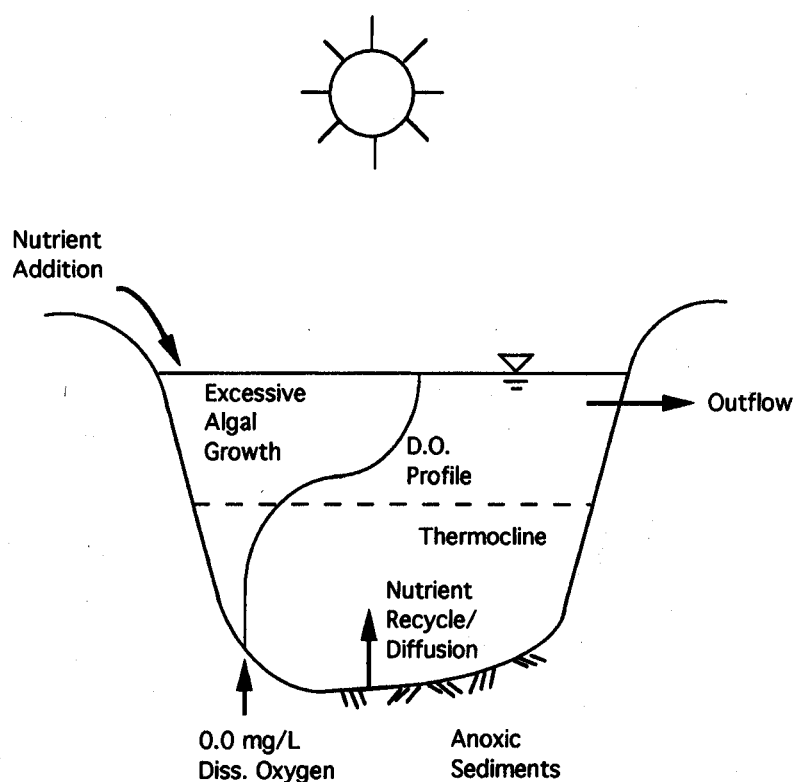


Figure 5.1 Schematic of lake eutrophication and nutrient recycling. Thermocline stratification occurs in late

Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση του ευτροφισμού λίμνης και της ανακύκλωσης των θρεπτικών. Η θερμική στρωματοποίηση προκαλεί υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου στα νερά που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια, αλλά το διαλελυμένο οξυγόνο δεν μπορεί να αναμιχθεί κάθετα και το νερό που βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος γίνεται ανοξικό. Ανοξικές συνθήκες στα νερά

Πίνακας 1: Σχέσεις ανάμεσα ανάμεσα στην τροφική κατάσταση ενός εισερχόμενου ταμιευτήρα και η πιθανή του χρήση

Είδος χρήσης	Τροφική Κατάσταση	
	Απαιτούμενη	Σε ανεκτά όρια
Παραγωγή πόσιμου νερού	ολιγότροφη	μεσοτροφή
Μπάνιου	μεσότροφη	ελαφρά ευτρότροφη
Βελτίωση νερών χαμηλής στάθμης (low water)		
- με μεγάλο δίκτυο παροχής		
- -με μικρό δίκτυο παροχή	-	μεσότροφη
	-	ελαφρώς εύτροφη
Ιχθυοκαλλιέργειες		
- waterbody salmonide	ολιγότροφη	μεσότροφη
- waterbody cyprinide	-	εύτροφη
Βιομηχανική χρήση νερού	μεσότροφη	ελαφρά ευτροφική
Χρήση νερού για μείωση της θερμοκρασίας	-	ευτροφική
Θαλάσσια αθλήματα (χωρίς μπάνιο)	μεσότροφη	ευτροφική
Προστασία του τοπίου σε περιοχές αναψυχής (Landscaping in recreation areas)	-	ελαφρά ευτροφική σε αναφορά φυσικού ευτροφισμού ¹
Άρδευση (με την έννοια των καναλιών)	-	ισχυρά ευτροφικός
Παραγωγή ενέργειας	-	ισχυρά ευτροφικός ^{2,3}

¹Με άμεσο στόχο τη διατήρηση του φυσικού τοπίου, μια ευτροφική κατάσταση προκαλείται από τις φυσικές διεργασίες γήρανσης και μπορεί να είναι ακόμα και επιθυμητές.

²Χωρίς εξέταση των πιθανών απαιτήσεων της ποιότητας του νερού για τα κανάλια αποδέκτες.

³Μη ισχύων για τα υδροηλεκτρικά ποταμών, που μπορεί να ζημιωθούν από τα μακρόφυτα και την ανάπτυξη άλγους.

Πηγή: Εισαγωγική έκθεση του H. Bernhardt, Πρόεδρος Συνεδρίασης

Ιστορική Ανασκόπηση

Hutchinson (1969)

1. ολιγότροφη – καθαρή, χαμηλής παραγωγικότητας λίμνες

→ελλιπή σε θρεπτικά

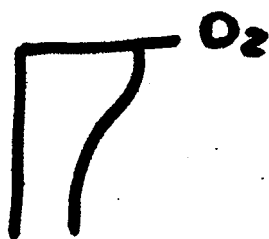
→κατανομή Οξυγόνου ορθοκλινής

2. Ευτροφική – υψηλά παραγωγική

→πλούσια σε θρεπτικά

→άνθηση άλγους

→κατανομή Οξυγόνου κλινοκλινούς (Clinograde)



3. Μεσότροφη – ενδιάμεσα προϊόντα

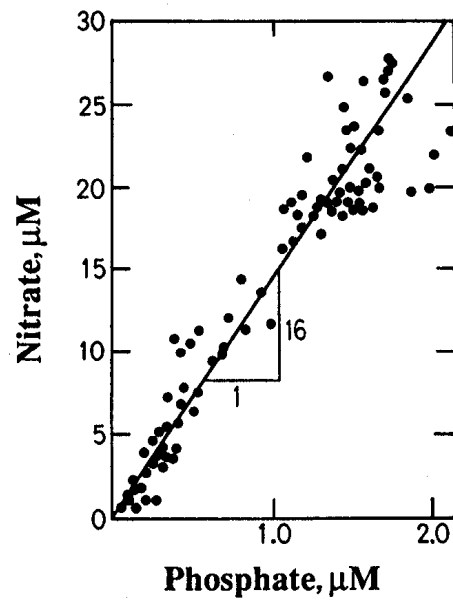
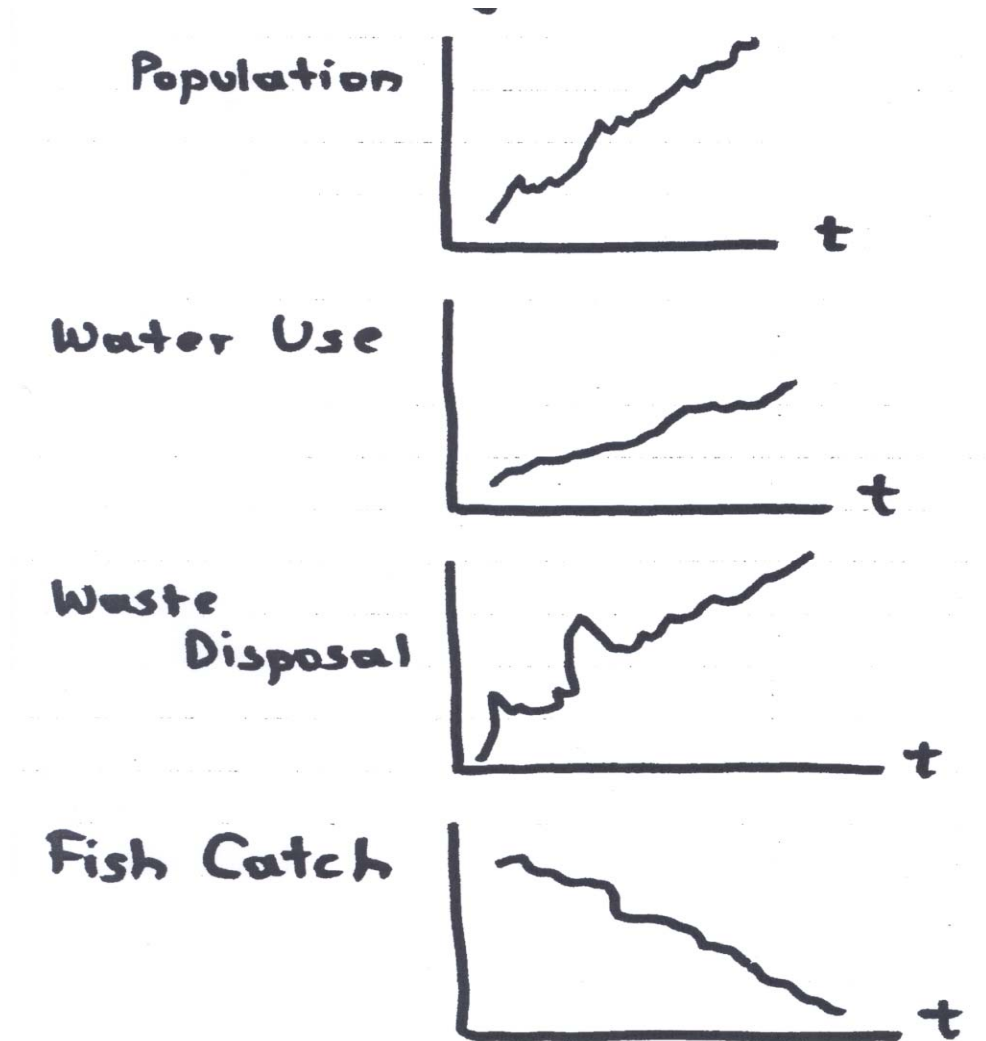
Edmondson (1969) – Ιδέα περιοριστικών παραγόντων

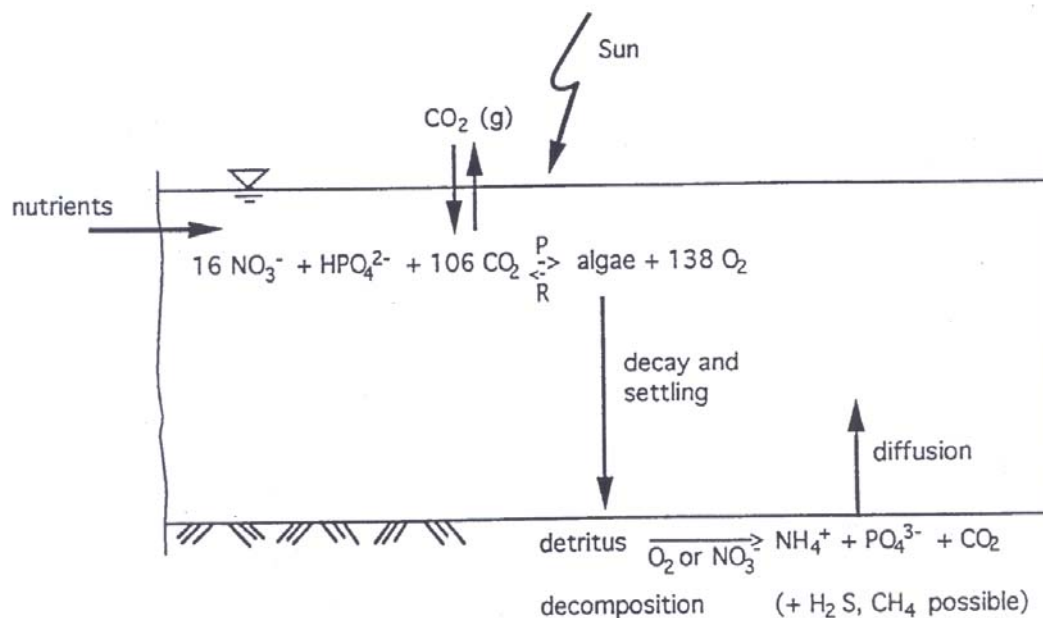
Figure 5.3 Ratio of nitrate to phosphate in surface ocean waters. (Modified from Redfield et al.⁵)

Becton (1969) - Λίμνη Michigan - «Ταχύτητα πρόσθεσης θρεπτικών»

Φωτοσύνθεση $P = dp/dt = \text{ρυθμός ανάπτυξης βιομάζας των αλγών}$

Αναπνοή $R = dr/dt = \text{ρυθμός «καταστροφής» της βιομάζας των αλγών}$

Άλγος –πρωτόπλασμα = $\{C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1\}$



Ρύθμιση της χημικής σύνθεσης των φυσικών νερών από τα άλγη

Πρόβλημα 1: $C/N/P = 106/16/1$ (Redfield Molar Ratio) $\rightarrow$

P είναι ο περιοριστικός παράγοντας

Πρόβλημα 2: $R \gg \gg \gg P \rightarrow \text{Μείωση } \text{O}_2 \rightarrow \text{ανοξικές συνθήκες} \rightarrow$

θάνατος των ψαριών

Redfield 1934 - Χημική σύνθεση του θαλάσσιου πλαγκτόν

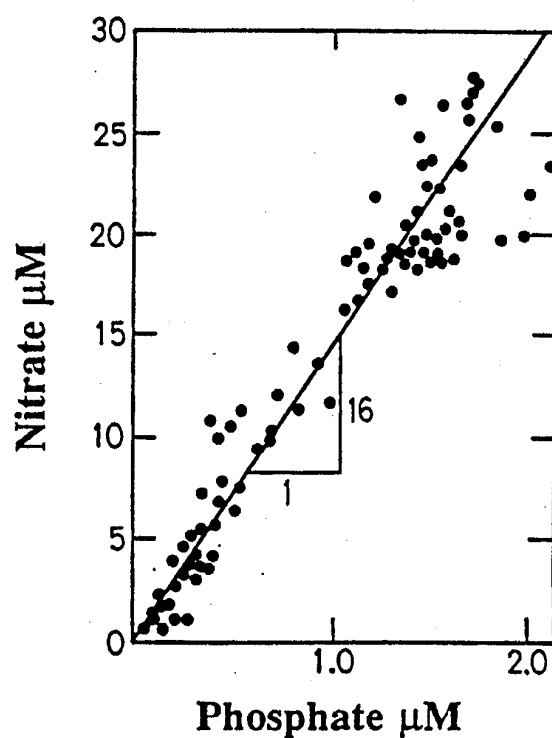


Figure 5.3 Ratio of nitrate to phosphate in surface ocean waters (adapted from Redfield⁵).

Περιοριστικοί Παράγοντες Θρεπτικών

- A. Λόγος Redfield N/P = 16/1 (μοριακό)
- B. Περιορισμοί άνθρακα (;
- Γ. Μικροθρεπτικά Fe, Mn, Mo, Va, βιταμίνες κ.α.
- Δ. Προβλήματα σύνθεσης των ειδών π.χ. μπλε –πράσινο άλγος

Liebig – καμπύλη κορεσμού απόκρισης ανάπτυξης (saturated response growth curve) για κάθε θρεπτικό

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{k_s + S} \text{ (κινητική του Monod)}$$

Di Toro et al. (1980)

Ηλεκτρική αντίσταση σε παράλληλη αναλογία

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \dots + \frac{1}{\mu_i}, \text{ πολύπτυχη αναλογία (multiplicative analogue)}$$

πολλαπλασιαστικό ανάλογο

$$\mu = \mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \mu_3 \cdot \dots \cdot \mu_i \leftarrow \text{προτάθηκε για τις Μεγάλες Λίμνες (Great Lakes)}$$

(πιο περιοριστικό στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού)

Μέθοδοι ελέγχου

- A. Διαχείριση λυμάτων ή εκτροπή
- B. Απομάκρυνση P < 1 mg/L
- Γ. Πότισμα με διαβροχή (με spray)
- Δ. Αερισμός του υπολίμνιου
- Ε. Έλεγχος μη σημειακών πηγών
- Z. Απομάκρυνση P από τη λίμνη

Ισοζύγιο μάζας για Ολικό P

$$V \frac{dP}{dt} = QP_{in} - QP - k_s P_{part} V$$

$$\alpha = \frac{P_{part}}{P}, \quad k_s = \alpha \frac{V_s}{H}$$

σε Σταθερή Κατάσταση

$$QP_{in} - QP - k_s PV = 0$$

$$P = \frac{P_{in}}{1 + k_s \tau} \rightarrow \frac{P}{P_{in}} = \frac{1}{1 + k_s \tau}$$

$$R = \text{ποσοστό απομάκρυνσης} = 1 - \frac{P}{P_{in}}$$

$$R = \frac{k_s \tau}{1 + k_s \tau} \quad \text{Βάση για τα κριτήρια του φορτίου των θρεπτικών}$$

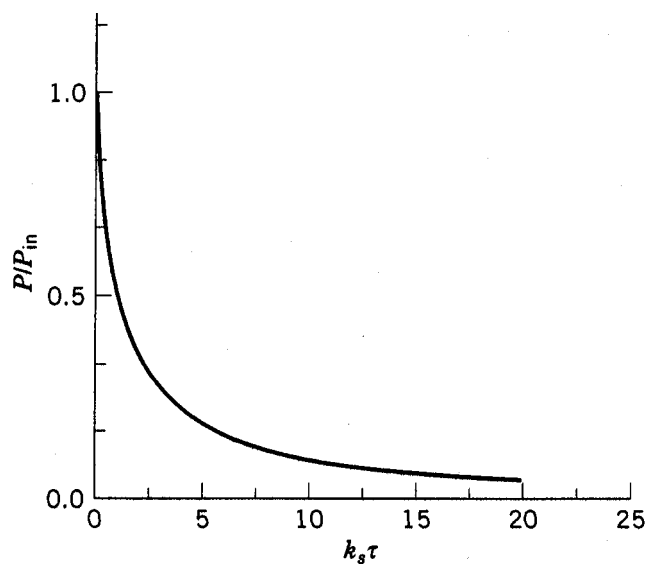


Figure 5.5 Fraction of total P remaining in a lake as a function of the sedimentation coefficient k_s times the detention time τ .

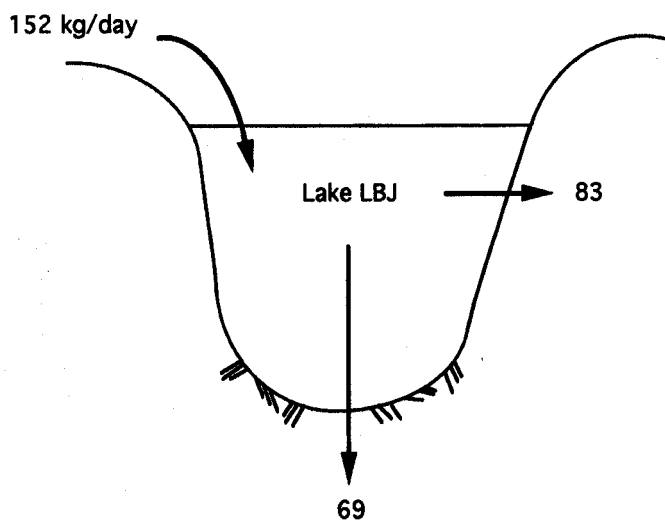


Figure 5.6 Total phosphorus mass balance for Lake Lyndon B. Johnson in central Texas.

Κριτήρια Φορτίου Θρεπτικών

A. Claire Sawyer (1947) ~ Λίμνες της Νέας Αγγλίας

Αν $N > 30 \mu\text{g/L}$ και $P \geq 10 \mu\text{g/L}$ τότε ανάπτυξη του
πλαγκτόν του δικτύου $> 500/\text{ml}$

Ανάπτυξη άλγους αν $P_{\text{tot}} > 30 \mu\text{g/L}$ στην αρχή της άνοιξης

B. Sacamoto (1966) - Συσχέτιση ανάμεσα

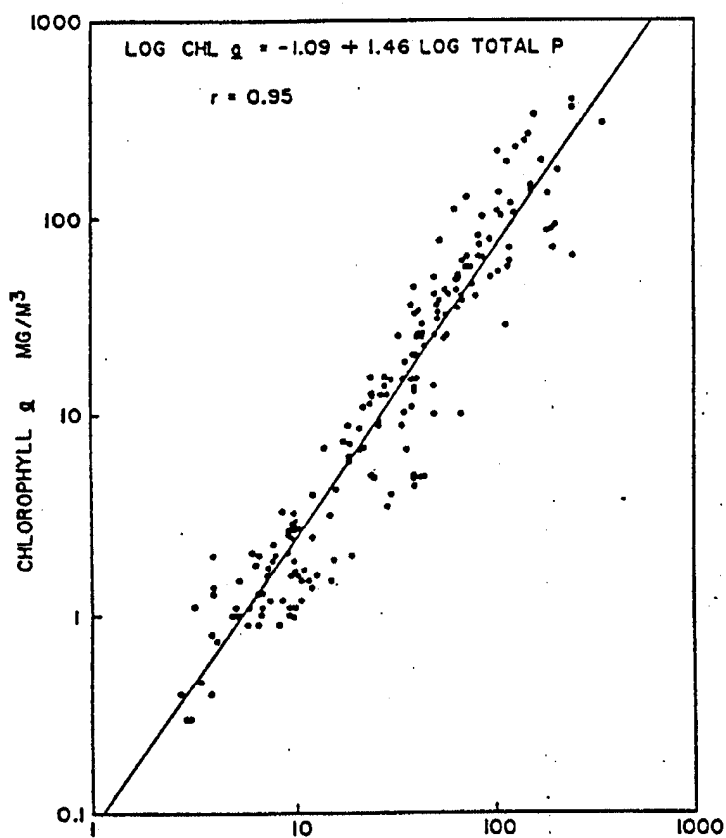


Figure 5.8 Relationship between summer levels of chlorophyll a and measured total phosphorus concentration for 143 lakes (from Sakamoto²⁷).

Γ. Vollenweider (1968) «παροχή θρεπτικών» όχι συγκεντρώσεων

Δ. Dillon και Rigler (1974)

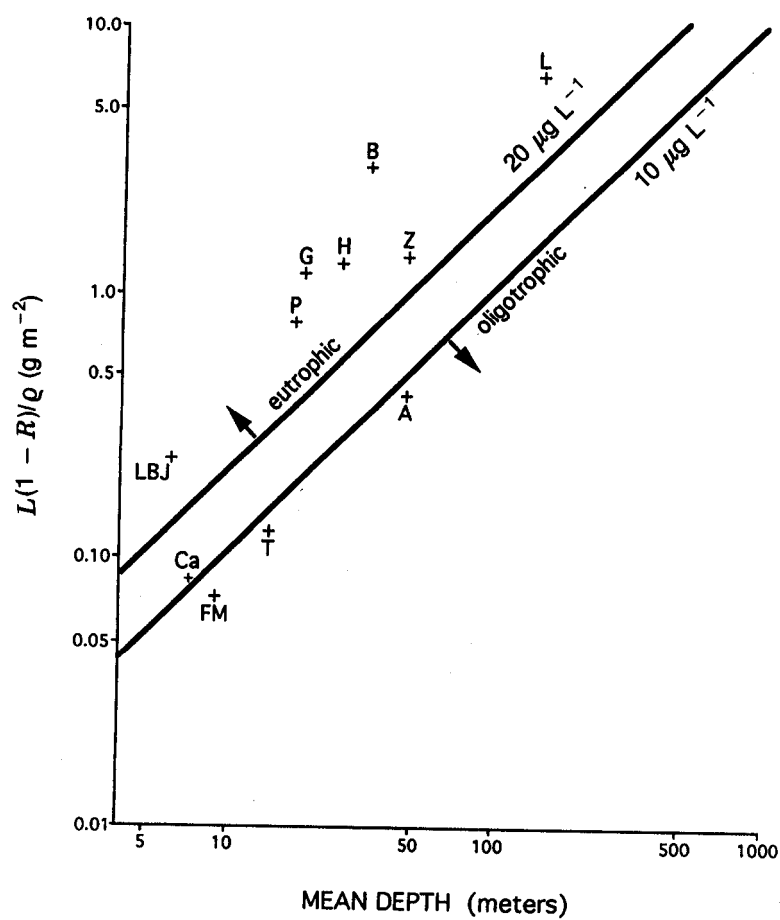
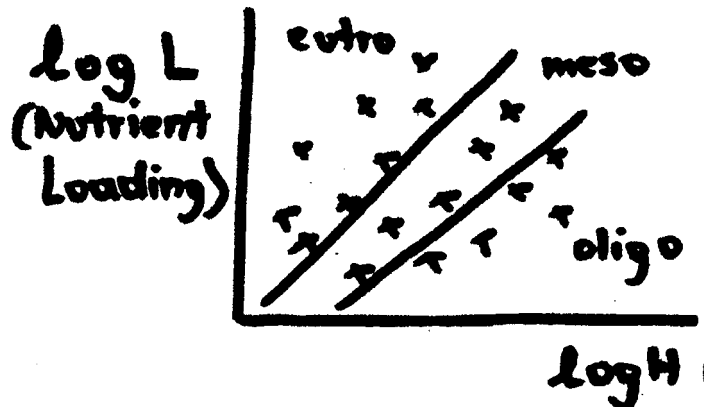


Figure 5.7 Nutrient loading criteria and classification. (Modified from Dillon and Rigler.^{21,22})

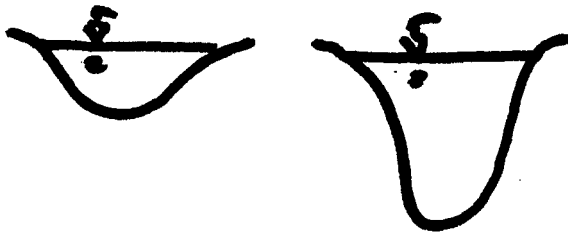
Vollenweider (1968)

30 λίμνες Ευρωπαϊκές και των Η.Π.Α.



Ο Vollenweider αγνόησε την επίδραση του χρόνου παραμονής

Εμπειρική παρατήρηση



1) πανομοιότυπο L , τ , A

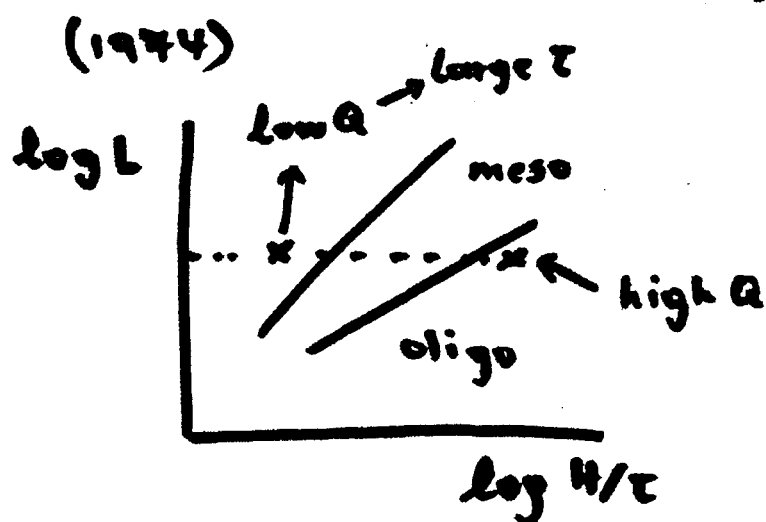
διαφορετικό H

→ η λίμνη με το μεγαλύτερο βάθος έχει τη χαμηλότερη
συγκέντρωση $[N]$ → λιγότερο ευτροφική

2) πανομοιότυπο L , H , A

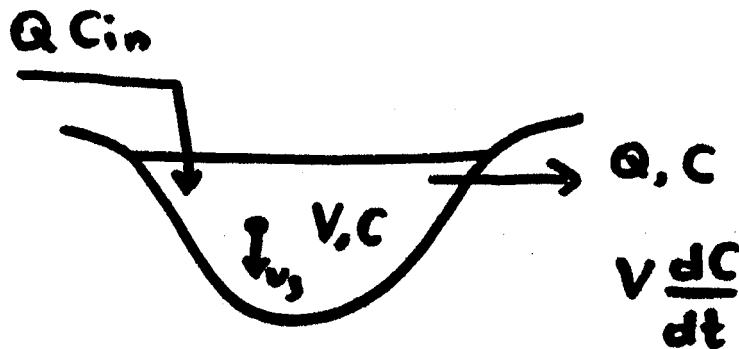
διαφορετικό Q

→ χαμηλό Q → μεγαλύτερο τ → υψηλό $[N]$ → περισσότερο
ευτροφική



Οι Dillon και Rigler παρατήρησαν ότι το μοντέλο του Vollenweider δεν ίσχυε για λίμνες που κατακάθονται μεγάλες ποσότητες θρεπτικών.

Μοντέλο Dillon



$$V \frac{dC}{dt} = QC_{in} - QC - k_s CV$$

$$k_s = \frac{V_s}{H} = \frac{\text{settling velocity}}{\text{mean depth}}, \text{ σε σταθερή κατάσταση.}$$

$$QC_{in} = QC + k_s CV \rightarrow$$

$$\frac{QC_{in}}{A} = \frac{QC}{A} + \frac{k_s CV}{A}$$

$$L = \frac{QC_{in}}{A} \text{ σε } g/m^2 yr = \text{ταχύτητα φορτίου θρεπτικών (nutrient loading rate)}$$

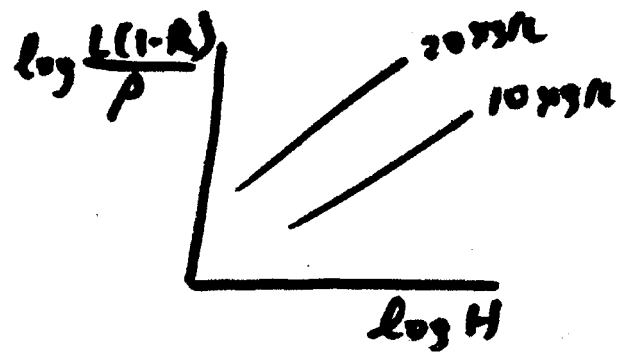
$$\frac{k_s CV}{A} = LR = \text{ποσότητα που κατακρατείται}$$

$$\frac{QC}{A} = \frac{QC}{A} \frac{H}{H} = \frac{QCH}{V} = \frac{HC}{\tau}$$

$$L - LR = \frac{HC}{\tau} \rightarrow L(1 - R)\tau = HC$$

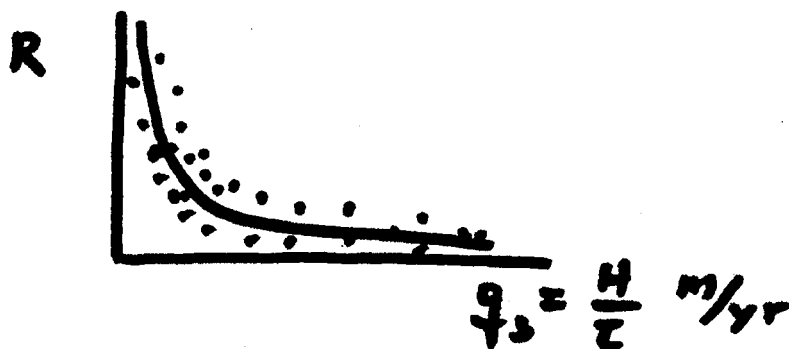
$$\frac{1}{\tau} = \rho \text{ ταχύτητα ξεπλύματος (washout rate)}$$

$$\frac{L(1-R)}{\rho} = HC$$



Πώς υπολογίζεται το R;

Εκφράσεις Kirchner & Dillon



$$R = 0.426 \exp(-0.271 g_s) + 0.577 \exp(-0.00949 g_s)$$

H

Vollenweider (1975)

$$K_s = V_s / H = 12.4 / H \frac{m/yr}{m}$$

H

Dillon

$$R = \frac{Q/A}{13.5 + Q/A}$$

Σχέση με τις συγκεντρώσεις standing crop

Chapra & Tarapchak (1976)

$P = 0.9 P_s$, όπου P αναφέρεται στο καλοκαίρι

P_s είναι ο ολικός P την άνοιξη

$$\text{chl''a''} = 0.0731 (P_s)^{1.449} \text{ σε mg/l}$$

$$(\text{Αποδεκτό}) \text{ chl a} = 2.7 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$(\text{Υπερβολικό}) \text{ chl a} = 9.0 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$L(\text{Αποδεκτό}) \text{ chl a} = 0.011(q+12.4)$$

$$L(\text{Υπερβολικό}) (\text{excessive}) = 0.025(q+12.4)$$

$$g = \frac{H}{\tau}$$

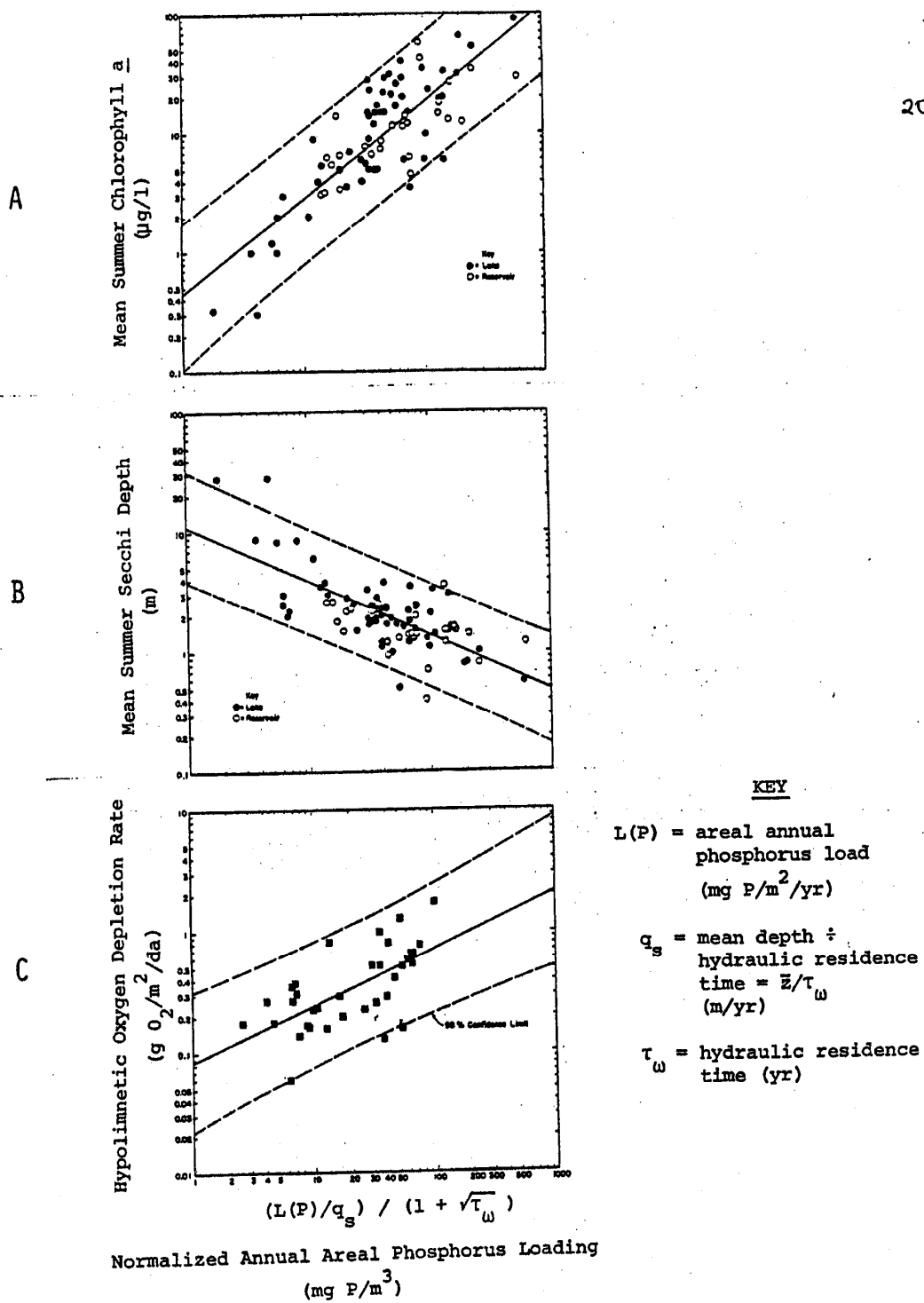


Figure 4. Updated P Load - Eutrophication-Related Water Quality Response Relationships for U.S. Waterbodies.

Πίνακας II

Συντελεστές εκροής φορτίου θρεπτικών σε λεκάνη απορροής

Χρήση γης σε λεκάνη απορροής	Συντελεστής εκροής σε λεκάνη απορροής (g/m ² /yr)
A. Ολικός Φώσφορος	
Αστική	0.1
Αγροτική	0.05
Δάση	0.01
άλλα:	
βροχόπτωση και Dry Fallout	0,02
B. Ολικό Άζωτο	
Αστική	0.5 (0.25) ^a
Αγροτική	0.5 (0.2) ^a
Δάση	0.3 (0.1) ^a
άλλα:	
βροχόπτωση	0.8
Dry Fallout	1.6

Οι συντελεστές Εκροής χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των φορτίων του αζώτου για λεκάνες απορροής στις δυτικές Η.Π.Α.

Αξιολόγηση Ευτροφισμού της Λίμνης Βεγορίτιδας

1977:

$$Q = 160.4 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$

$$[P] = 0.006 \text{ mg/l}$$

1983:

$$Q = 160.4 \cdot 10^6 \text{ m}^3$$

$$[P] = 0.006 \text{ mg/l}$$

$$A = 52.4 \cdot 10^6 \text{ m}^2$$

$$L(1-R) = Q C$$

$$R = \frac{Q / A}{13.5 + Q / A}$$

	1977	1983
L	1181 kg (0.023 g/m ² yr)	14779 kg (0.0282 g/m ² yr)
R	18 %	18 %

Vollenweider (1976)

$$L_c \text{ (mg/m}^2\text{yr)} = 17.0 (z/\tau)^{0.6} (z)^{0.4}, \text{ όπου } z > 20 \text{ m}$$

$$Z = 29.2 \text{ m}$$

$$\tau = 9.54 \text{ yr}$$

$$L_c = 0.13 \text{ g/m}^2\text{/yr ή } 6720 \text{ kg/yr}$$

$$L \gg L_c$$

Αξιολόγηση Ευτροφισμού της Λίμνης Καστοριάς

$$A = 32.4 \text{ km}^2$$

$$Z = 4.48 \text{ m}$$

$$\text{Ολικό εμβαδόν λεκάνης απορροής} = 330 \text{ km}^2$$

Πλυθησμός = 35 κ. (από το 1968-78 αυξήθηκε ο πλυθησμός από 16 κατοίκους στους 21 κατοίκους)

No WWTP

Εργοστάσια Γούνας

Χρήση γης:	Κτηνοτροφία	38.8
	Δάση	26.8
	Καλλιέργειες	19.7
	Υδροβία	7.7
	Αστική	3.3

Εισροές από αγροτική χρήση το 1982

2400 τόνοι λιπασμάτων

28 τόνοι παρασιτοκτόνα

26 τόνοι εντομοκτόνα insecticide

2 τόνοι ζιζανιοκτόνα (αποφυλλωτικά)

Ποιότητα νερού

$\text{PO}_4^{-3}\text{-P}$ 25 $\mu\text{g/l}$

$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ 43 $\mu\text{g/l}$

$\text{NO}_3+\text{NO}_2\text{-N}$ 29 $\mu\text{g/l}$

Συντελεστής Κατακράτησης Φωσφόρου

Kirchner & Dillon $R = 0.83$

Vollenweider $R = 0.68$

Μέσος όρος $R = 0.75$

Υπολογισμός των φορτίων P στη λίμνη

Μέθοδος 1: Μοντέλο Dillon

$$L = \frac{QC}{A(1-R)} = \frac{25 * 10^{-6} \text{ g / l} * 32 * 10^6 \text{ m}^3 / \text{yr} * 10^3 \text{ l / m}^3}{(1 - 0.75) 32.4 * 10^6 \text{ m}^2}$$

$$= 0.35 \text{ g/m}^2\text{yr}$$

Μέθοδος 2: Συντελεστές εκροής (Export Corfficients)

	P (g/m ² yr)	Kg P /yr
Δάση	0.01	796
Αστική χρήση	0.1	980
Αγροτική χρήση	0.05	8685
Σύνολο		10461 kg/yr

$$L = \frac{10.461 * 10^3 \text{ g / yr}}{32.4 * 10^6 \text{ m}^2} = 0.32 \text{ g / m}^2 \text{ yr}$$

Κρίσιμο φορτίο $L_c = 0.26 \text{ g/m}^2\text{yr}$

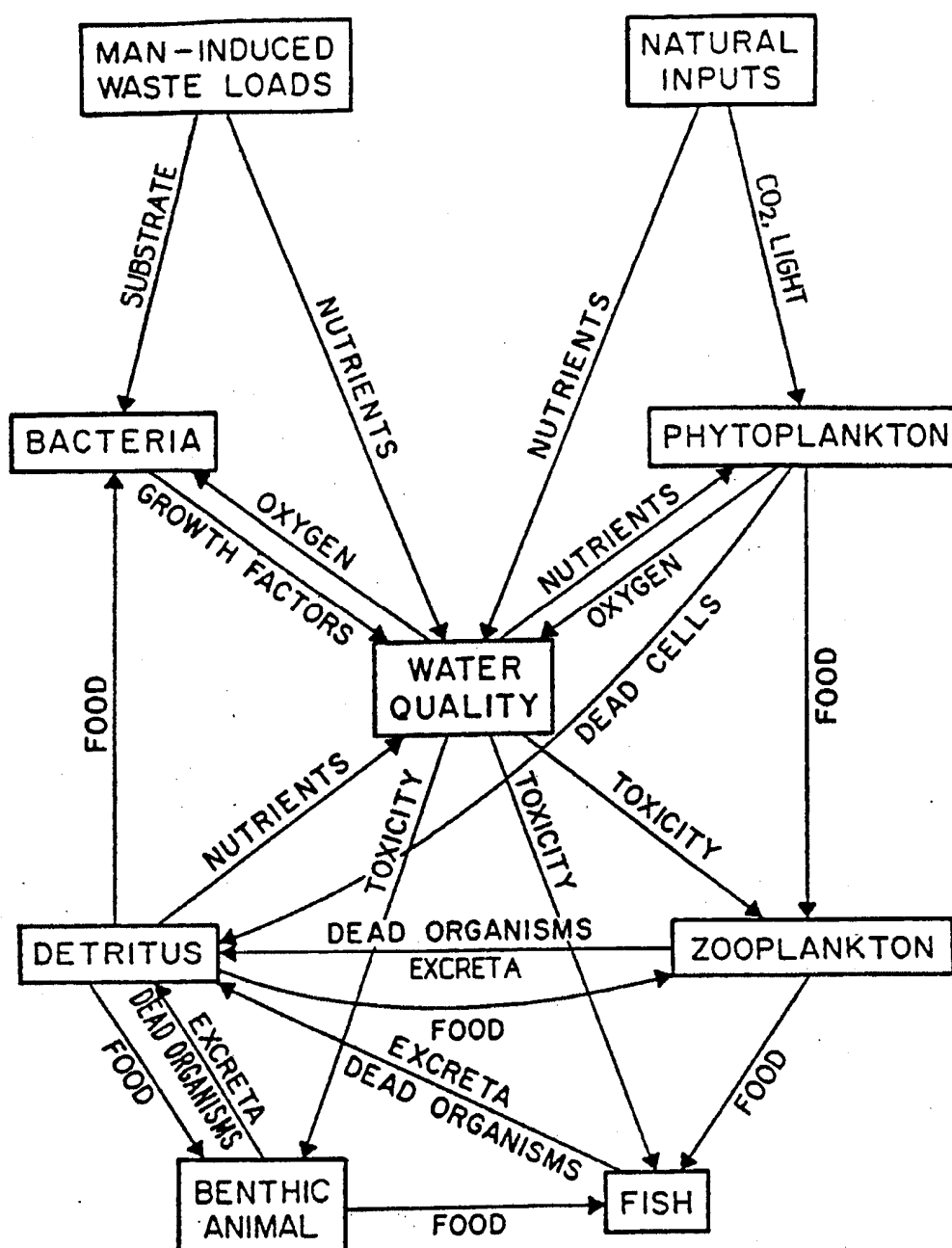
Επιτρεπτό φορτίο $L_p = 0.13 \text{ g/m}^2\text{yr}$ ➔ **Ευτροφική**

Επίδραση του WWTP (Από τη μέθοδο του συντελεστή εκροής)

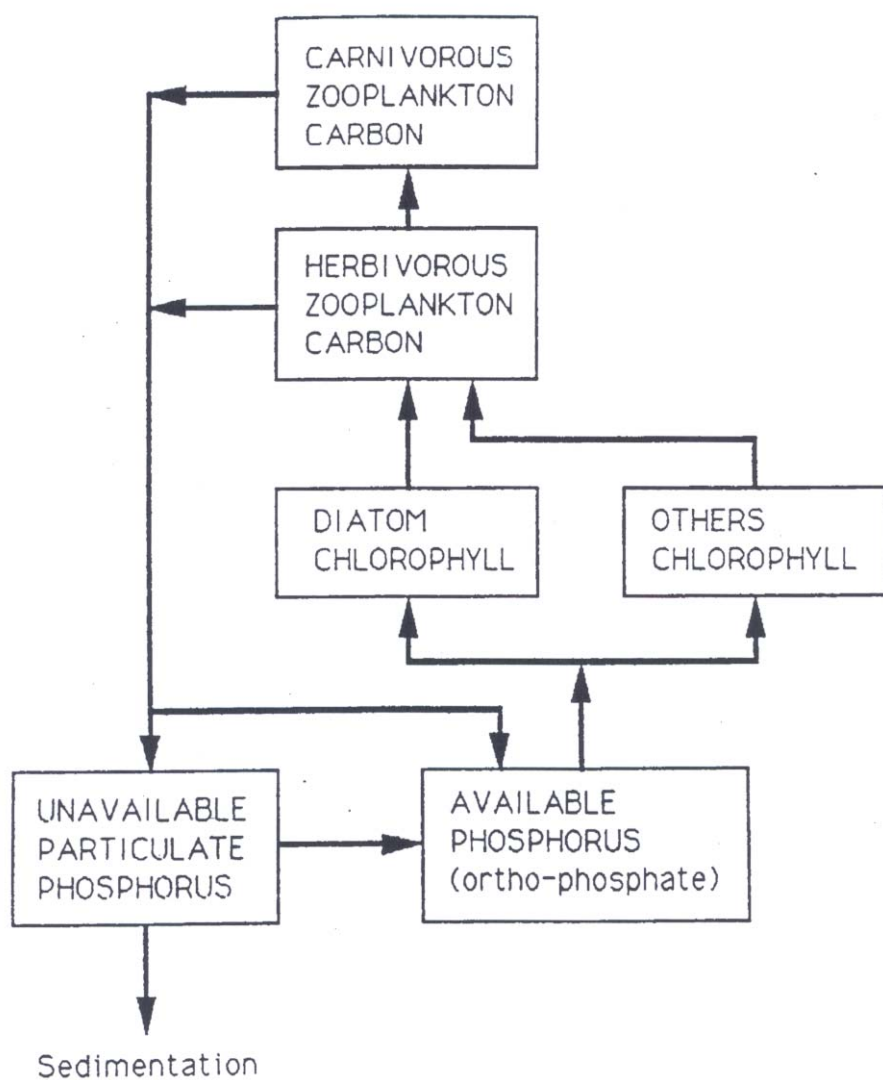
Υποθέτουμε μείωση του φορτίου από την αγροτική χρήση κατά 50 %

Οπότε $796 + 980 + 8685/2 = 6118 \text{ kg/yr}$

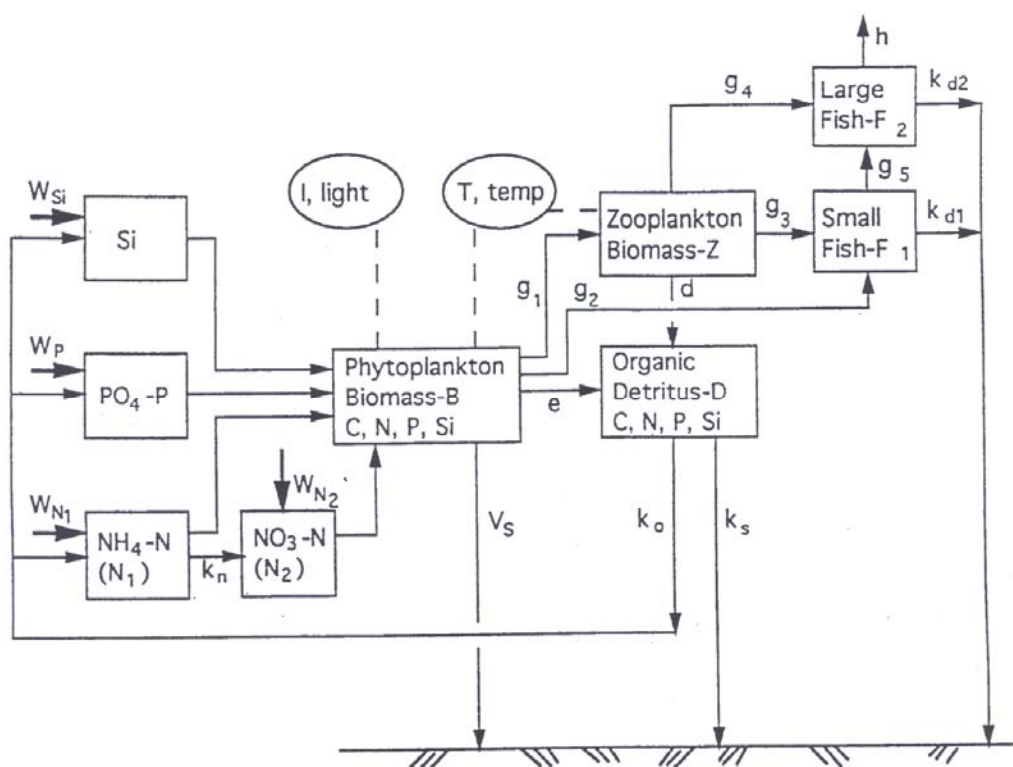
$L_c < L < L_p$ ➔ L ισχύει για μεσότροφη κατάσταση



Εικόνα 5.10: Σχηματική απεικόνιση ενός υδρόβιου οικοσυστήματος



Εικόνα 5.11: Διάγραμμα ροής για την κινητική του φωσφόρου σε ένα μοντέλο ενός δυναμικού οικοσυστήματος



Εικόνα 5.14: Μοντέλο οικοσυστήματος για τον υπολογισμό ευτροφισμού. Τα κουτιά αναπαριστούν μεταβλητές κατάστασης, οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν εξωτερικές δρώσες λειτουργίες και τα solid arrows είναι πυκνότητες ροής της μάζας

Μοντέλο QUAL2EU

A. Υπολογιστικά στοιχεία

1. στοιχείο headwater
2. στοιχείο standard
3. στοιχείο μόλις από το ανάντι ενός κομβικού σημείου
4. στοιχείο κόμβου
5. τελευταίο στοιχείο στο σύστημα
6. στοιχείο εισόδου
7. στοιχείο αφαίρεσης (withdrawal)

B. Δρώσες συναρτήσεις (Forcing functions)

1. Δεδομένα εισροών ανάντι (headwater inputs)
2. σημειακές πηγές και / η αφαίρεσης (withdrawal)
3. σταδιακές εισροές – πηγή (incremental inflow)
4. συγκέντρωση στα όρια στο κατάντι

Γ. Περιορισμοί μοντέλου

1. Reaches: max 25
2. Elements: max 20/reach, 250 συνολικά
3. Headwater Element: max 7
4. στοιχεία κόμβου: max 6
5. στοιχεία εισόδου/ αφαίρεσης: max 25

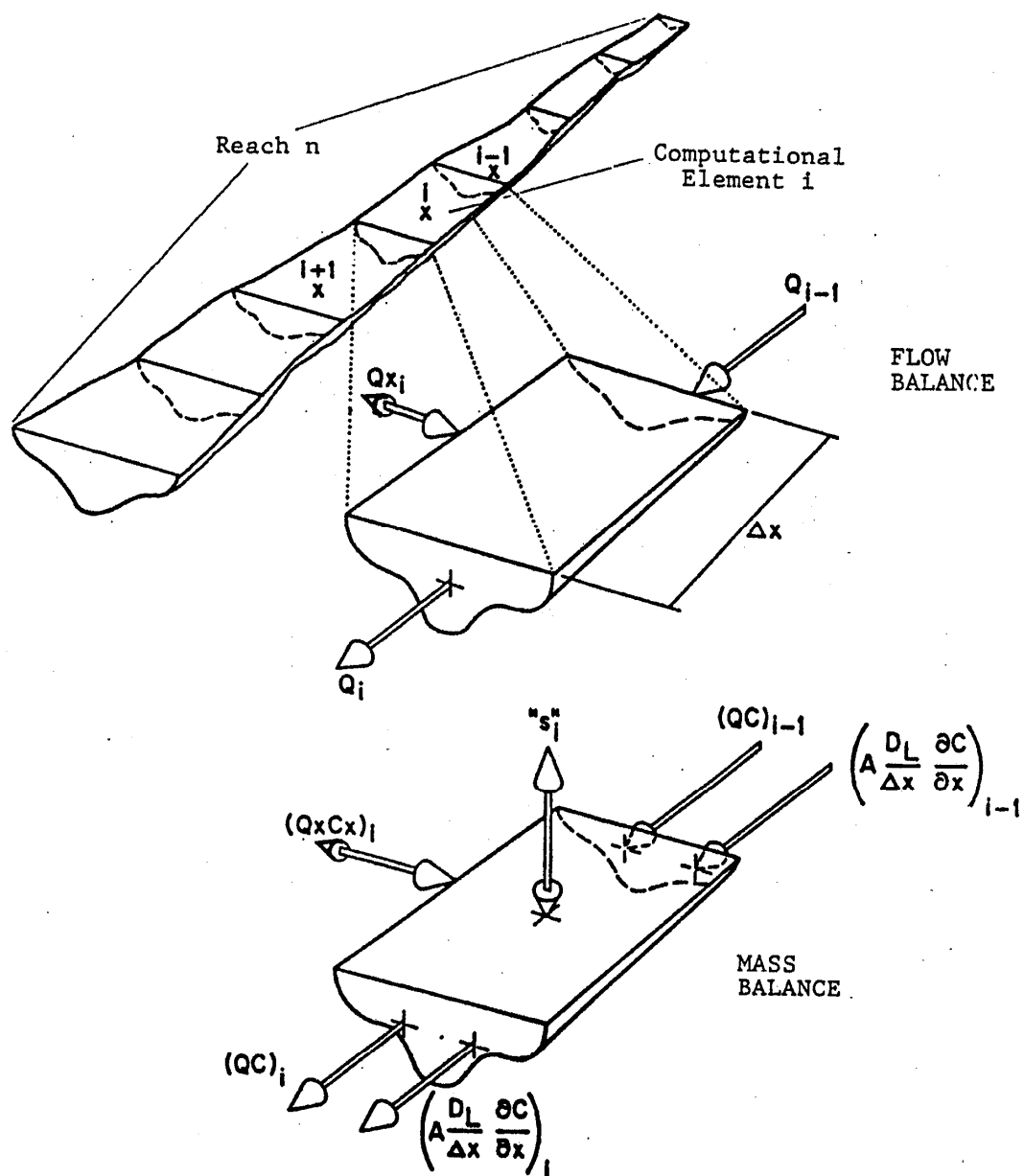


Figure II-1. Discretized Stream System

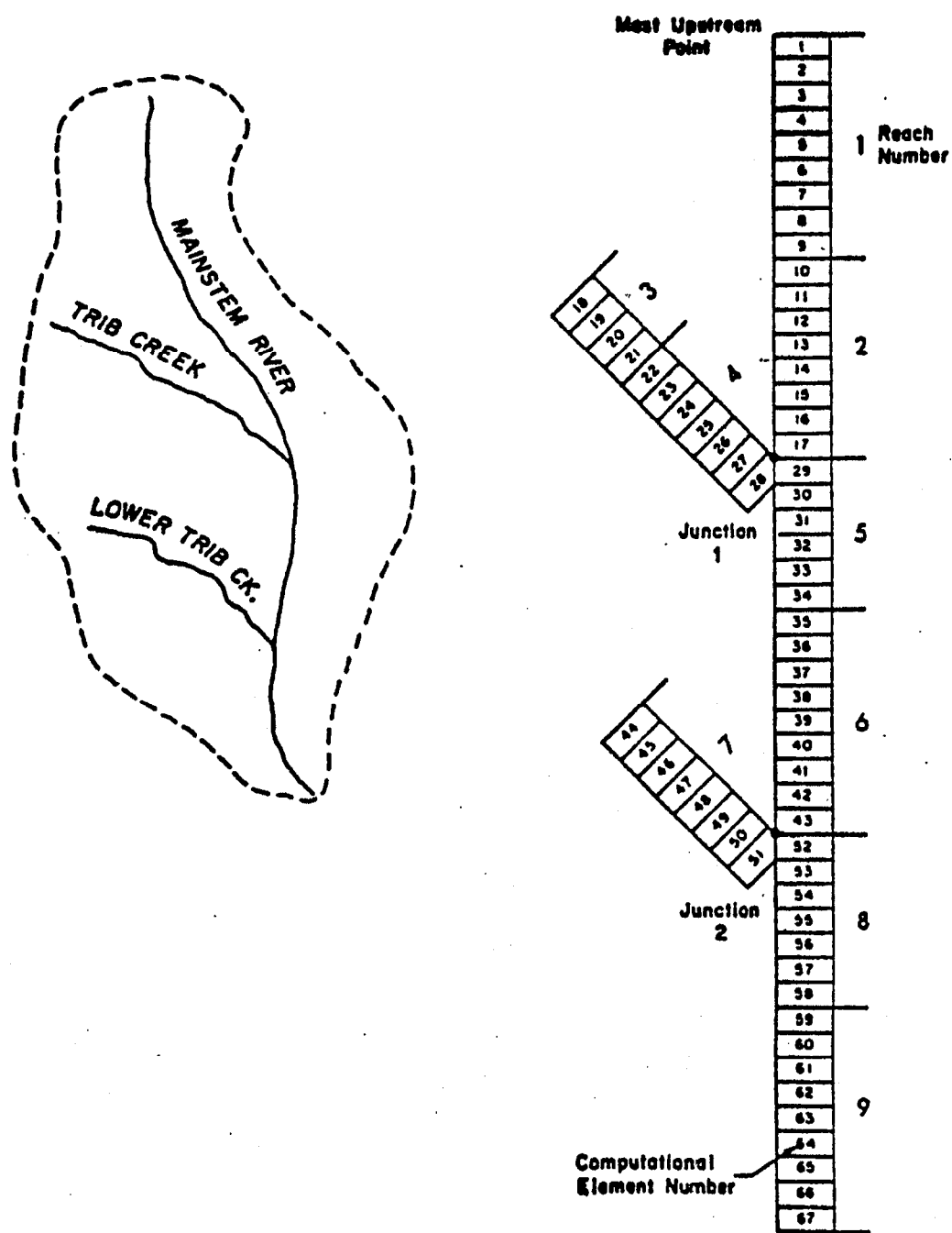


Figure II-2. Stream Network of Computational Elements and Reaches

QUAL2E ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

1. Συντηρητικά στοιχεία (max 3)
2. θερμοκρασία
3. BOD
4. χλωροφύλλη α
5. κύκλος Φωσφόρου (οργανικός – P και διαλυμένος)
6. κύκλος Αζώτου
7. Διαλυμένο Οξυγόνο
8. Κολοφόρμια
9. ένα αυθαίρετο μη συντηρητικό συστατικό

Τεχνική αριθμητικής επίλυσης ➔ Σχήμα Implicit (Backward διαφορά)

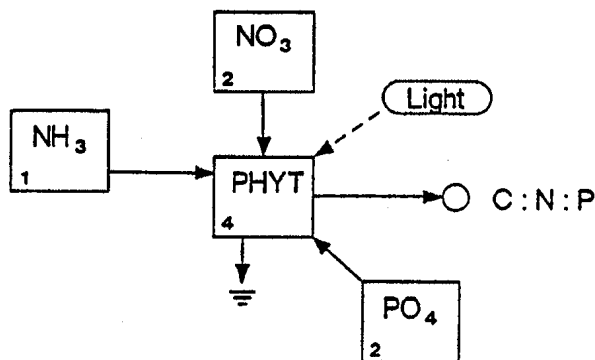
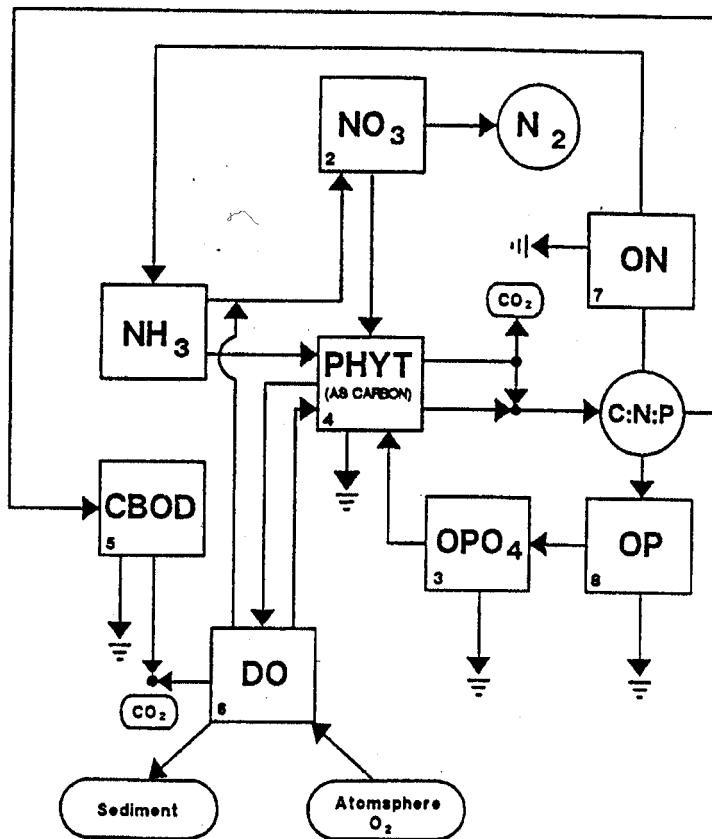
Οριακές Συνθήκες

Ανάντι: Συγκέντρωση σταθερή στο headwater

Κατάντι:

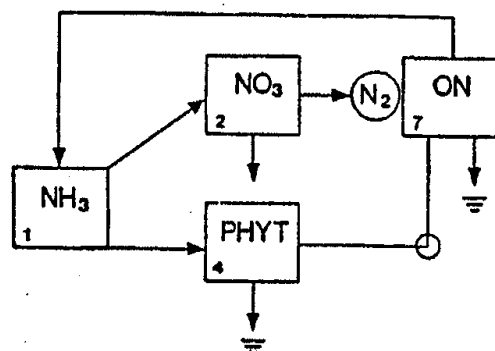
- 1) υπόθεση μηδενικής κλίσης
- 2) σταθερή συγκέντρωση

Μοντέλο Ευτροφισμού



C_4 : Phytoplankton Carbon

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = \underbrace{(G_{PI})}_{\text{growth}} - \underbrace{(D_{PI})}_{\text{death}} - \underbrace{\left(\frac{v_{s4}}{D}\right)}_{\text{settling}} C_4$$



1. AMMONIA NITROGEN

$$\frac{dC_1}{dt} = +k_{71}\theta_{71}^{T-20} X_{PRC} C_7 - G_{PI} P_{NH_3} C_4 a_{NC}$$

mineralization growth

$$- k_{12}\theta_{12}^{T-20} \left(\frac{C_6}{K_{NIT} + C_6} \right) C_1 + D_{PI} C_4 a_{NC} (1 - f_{ON})$$

nitrification death

2. NITRATE NITROGEN

$$\frac{dC_2}{dt} = +k_{12}\theta_{12}^{T-20} \left(\frac{C_6}{K_{NIT} + C_6} \right) C_1 - G_{PI} (1 - P_{NH_3}) C_4 a_{NC}$$

nitrification growth

$$- k_{12}\theta_{12}^{T-20} \left(\frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + C_6} \right) C_2$$

denitrification

$$P_{NH_3} = C_1 \frac{C_2}{(K_{mN} + C_1)(K_{mN} + C_2)} + C_1 \frac{K_{mN}}{(C_1 + C_2)(K_{mN} + C_2)}$$

ammonia preference factor

4. PHYTOPLANKTON NITROGEN

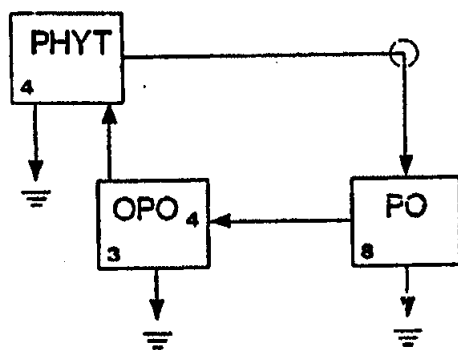
$$\frac{d(C_4 a_{NC})}{dt} = (G_{PI} - D_{PI} - \frac{v_{s4}}{D}) C_4 a_{NC}$$

growth death settling

7. ORGANIC NITROGEN

$$\frac{dC_7}{dt} = +D_{PI} C_4 a_{NC} f_{ON} - k_{71}\theta_{71}^{T-20} X_{PRC} C_7 - \frac{v_{s7}(1 - F_{D7})}{D} C_7$$

death mineralization settling



4. PHYTOPLANKTON PHOSPHORUS

$$\frac{\partial (C_4 a_{pc})}{\partial t} = \underbrace{(G_{PI})}_{\text{growth}} - \underbrace{D_{PI}}_{\text{death}} - \underbrace{\frac{v_{s4}}{D}}_{\text{settling}} C_4 a_{pc}$$

8. ORGANIC PHOSPHORUS

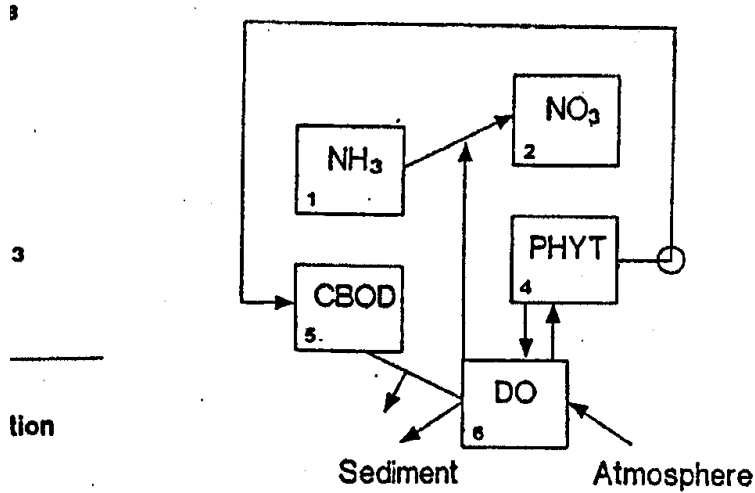
$$\frac{\partial C_8}{\partial t} = \underbrace{+D_{PI} C_4 a_{pc}}_{\text{death}} - \underbrace{k_{83} \theta_{83}^{T-20} X_{PRC} C_8}_{\text{mineralization}} - \underbrace{\frac{v_{s3} (1-f_{D8})}{D} C_8}_{\text{settling}}$$

3. ORHTOPHOSPHATE PHOSPHORUS

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = \underbrace{+k_{83} \theta_{83}^{T-20} X_{PRC} C_8}_{\text{mineralization}} - \underbrace{G_{PI} C_4 a_{pc}}_{\text{growth}} - \underbrace{\frac{v_{s5} (1-f_{D3})}{D} C_3}_{\text{settling}}$$

$$X_{PRC} = \frac{C_4}{K_{mPC} + C_4}$$

Phytoplankton affects mineralization



5. CARBONACEOUS BOD

$$\frac{dC_5}{dt} = \underbrace{k_{ID} C_4 a_{OC}}_{\text{death}} - \underbrace{k_D \theta_D^{T-20} C_5 \left(\frac{C_6}{K_{BOD} + C_6} \right)}_{\text{oxidation}} - \underbrace{\frac{Vs_3 (1-F_{D5})}{D} C_5}_{\text{settling}} - \underbrace{\frac{5}{4} \frac{32}{14} k_{2D} \theta_{2D}^{T-20} \left(\frac{K_{NO_3}}{K_{NO_3} + C_6} \right) C_2}_{\text{denitrification}}$$

6. DISSOLVED OXYGEN

$$\begin{aligned} \frac{dC_6}{dt} = & \underbrace{k_a \theta_a^{T-20} (C_s + C_6)}_{\text{reaeration}} - \underbrace{k_D \theta_D^{T-20} C_5 \left(\frac{C_6}{K_{BOD} + C_6} \right)}_{\text{oxidation}} \\ & - \underbrace{\frac{64}{14} k_{12} \theta_{12}^{T-20} \left(\frac{C_6}{K_{NIT} + C_6} \right) C_1}_{\text{nitrification}} - \underbrace{\frac{32}{12} k_{IR} \theta_{IR}^{T-20} C_4}_{\text{respiration}} - \underbrace{\frac{SOD}{D}}_{\text{sediment}} \\ & + \underbrace{G_{PI} C_4 \left(\frac{32}{14} + \frac{48 a_{NC}}{14} (1 - P_{NH_3}) \right)}_{\text{growth using CO}_2, \text{NH}_3, \text{NO}_3 \text{ (photosynthesis)}} \end{aligned}$$

Ανάπτυξη Φυτοπλαγκτόν

$$\frac{dP}{dt} = (G_p - D_p)P \rightarrow P = P_0 \exp[(G_p - D_p)t]$$

όπου G_p είναι η ταχύτητα ανάπτυξης

και D_p είναι η ταχύτητα θανάτου

$G_p > D_p$ παραγωγή δικτύου

$G_p = D_p$ στάσιμη ανάπτυξη

$G_p < D_p$ μείωση δικτύου

Προσοχή αν

$G_p - D_p = 0.3/d$ σε 100 ημέρες

$P = P_0 e^{30} \rightarrow P = 10^{13} P_0$!!!!!!!!!!!!!!!

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη:

Θερμοκρασία

Ηλιακή ακτινοβολία

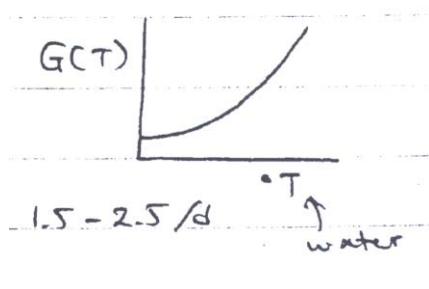
Θρεπτικά

$G_p = (\text{επίδραση θερμοκρασίας}) (\text{φως}) (\text{θρεπτικά}) = G(T) G(I) G(N)$

Επίδραση θερμοκρασίας: Erphey (1972)

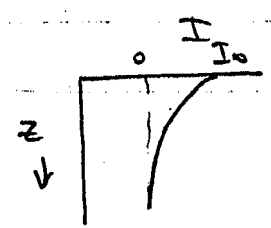
$$G(T) = G_{\max} (1.066)^{T-20}$$

$G_{\max} \sim 1.8 / \text{day}$ 1.5-2.5 /d



Επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας

Απόσβεση φωτός λόγω της απορρόφησης ή σκέδασης



$$I = I_0 e^{-k_e z}$$

όπου $k_e = \frac{4.61}{z}$, όπου

k_e : ext. συντελεστής

$$\frac{I}{I_0} = 0.01$$

z: χρήση μετρήσεων secchi disk

Επίδραση θρεπτικών

Michaelis – Menton

$$G(N) = \frac{N}{k_{MN} + N}, \text{ όπου } k_{MN} \text{ η ημίσεια σταθερά κορεσμού}$$

για πολλαπλά θρεπτικά

$$G(N) = \min \left\{ \frac{N_1}{k_{MN1} + N_1}, \frac{N_2}{k_{MN2} + N_2}, \dots \right\}$$

Κινητική θανάτου του φυτοπλαγκτόν

$$D_p = D_{p1}(T) + D_z$$

ενδογενής αναπνοή

$$D_{p1} = \mu_R (1.08)^{\tau-20}$$

$$\mu_R = 0.05 - 0.25/d \quad \sim 0.15/d$$

Grazing ζωοπλαγκτόν

$$D_z = C_g Z$$

C_g grazing ταχύτητα (L/d mg)

z συγκέντρωση ζωοπλαγκτόν (mg /l)

Ισοζύγιο μάζας ζωοπλαγκτον

$$\frac{dz}{dt} = (G_z - \Delta_z)z$$

G_z : ταχύτητα ανάπτυξης

Δ_z : ταχύτητα θανάτου

$$G_z = a_1' C_g (a_{zp} P)$$

a_1 : assimilation efficiency

a_z : διαθέσιμα φυτά για grazing

$$D_z = k_z(\tau) + \Delta_z'$$

k_z : αναπνοή

Δ_z : predation

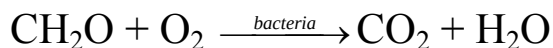
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ ΚΑΙ ΕΚΒΟΛΕΣ ΠΟΤΑΜΩΝ

- BOD και DO σε ποτάμια
- BOD και DO σε εκβολές ποταμών
- Υπολογισμός παραμέτρων
- Ανάλυση αβεβαιότητας
- Διάδοση σφάλματος

Συμβατικοί ρυπαντές σε ποτάμια

1. Βιοχημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)



Οργανικό

BOD

Όταν η συγκέντρωση οξυγόνου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα:

T & O

θάνατο των ψαριών

χαμηλή βιοπικοιλία

Κριτήρια Ποιότητας Νερού (WQ Stds):

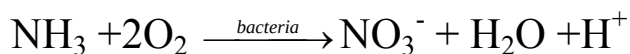
DO ≥ 5 mg/L το μεγαλύτερο μέρος του χρόνου

≥ 4 mg/L όλο το χρόνο

2. Αμμωνία



Νιτροποίηση



Κριτήρια Ποιότητας Νερού (WQ Stds):

Η επιτρεπτή ολική συγκέντρωση της αμμωνίας είναι 2 mg/l

Μη ιοντική $\text{NH}_3 = 0.02 \text{ mg/L} = f(\text{pH}\&\text{T})$

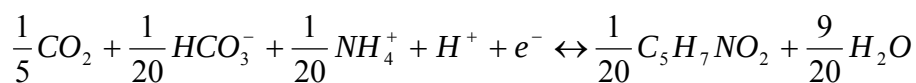
3. Ολικά διαλυμένα στερεά (TSS)

- Ιζηματοποίηση ➔ απαίτηση σε οξυγόνο των ιζημάτων
- Θολότητα
- Παθογόνοι μικροοργανισμοί (ολικά και κολοβακτηρίδια fecal coliform bacteria)

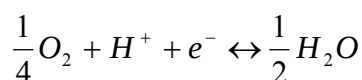
TSS = παραπροϊόντα της διεργασίας βιομετατροπής, όπου μετατρέπεται διαλυτό οργανικό υλικό σε στερεά που έχουν κατακαθίσει (settleable solids)

Βιοενεργητική

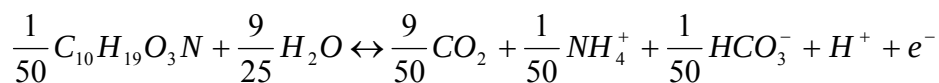
1. Σύνθεση κυττάρου



2. Αναπνοή



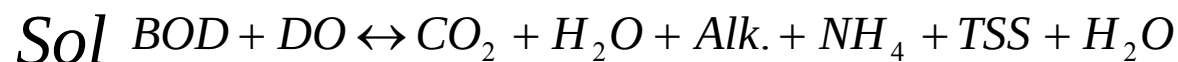
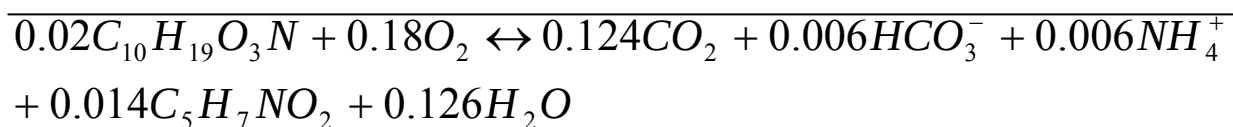
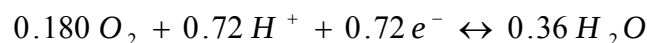
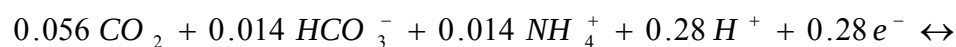
3. Οργανική οξείδωση



Διαθέσιμη ενέργεια από διαλυτά οργανικά

→ 28 % σύνθεση κυτάρων

→ 72 % αναπνοή



Κινητικά ελεγχόμενες αντιδράσεις

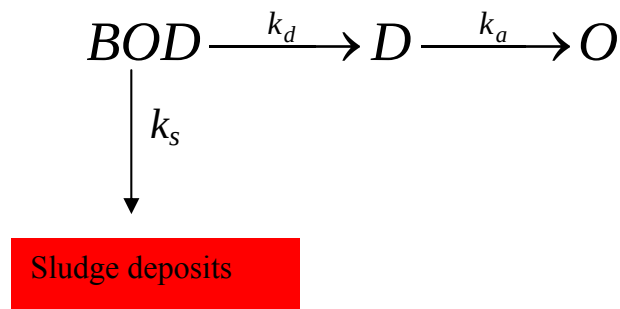
Αν κινηθεί προς τα δεξιά → min BOD → max TSS

Κριτήρια ποιότητας νερού για WWTP = BOD & TSS = 30 mg/L

Florida 5 mg/L BOD, 5 mg/L TSS, 3 mg/L Tot-N, 1 mg/L PO₄-P

(βόθροι, septic tank)

Μοντελοποίηση BOD και DO σε ποτάμια



BOD = μέτρηση των αποβλήτων

D = DO deficit

K_d = ταχύτητα αποικοδόμησης, $1/T$ (διαλυμένο BOD)

K_s = ταχύτητα κατακάθισης, $1/T$ (σωματιδιακό BOD)

$K_r = k_d + k_s$

Αντιδράσεις BOD

$$\frac{d(VL)}{dt} = -k_r VL \rightarrow L = L_0 e^{-k_r t}$$

Καμπύλη Διαλυμένου Οξυγόνου-Streeter – Phelps (1925)

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -u \frac{\partial D}{\partial x} - k_a D + k_d L$$

όπου $u = \frac{Q}{A}$

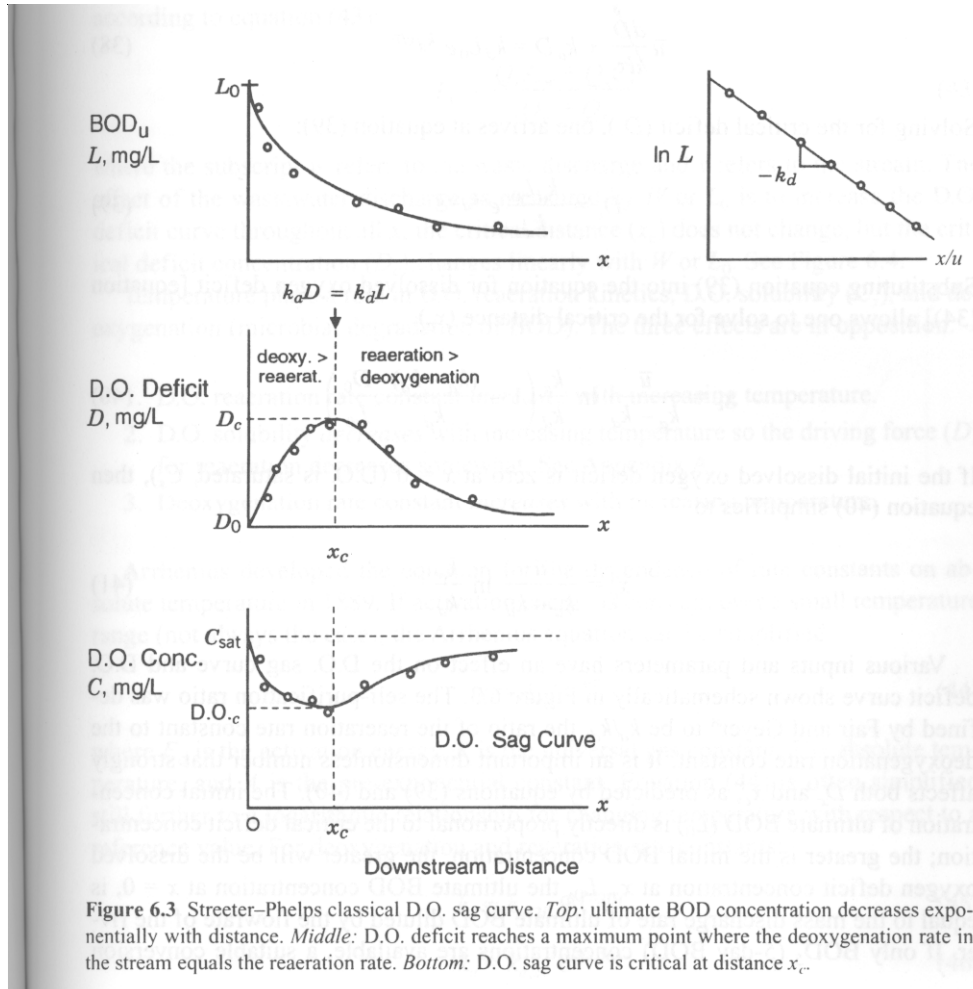
Σταθερή κατάσταση

$$\frac{dD}{dx} + \frac{ka}{u} D = \frac{k_d}{u} L_0 e^{-k_r t}$$

με οριακές συνθήκες

$D = D_0 @ x=0$

$$D = D_0 e^{-k_a \frac{x}{u}} + \frac{k_d L_0}{k_a - k_r} \left(e^{-k_r \frac{x}{u}} - e^{-k_a \frac{x}{u}} \right) \rightarrow D = C_s - C$$



Κρίσιμο έλλειμμα

$$D = D_c \rightarrow \frac{dD}{dx} = 0 \rightarrow D_c = \frac{k_d}{k_a} L_0 e^{-\frac{k_r x}{u}}$$

Κρίσιμη απόσταση

$$x_c = \frac{u}{k_a - k_r} \ln \left[\frac{k_a}{k_r} - \frac{k_a D_0 (k_a - k_r)}{k_r k_d L_0} \right]$$

Τυπικές τιμές

$$k_a = 0.5 - 1.5/\text{day} \text{ και } k_d, k_r = 0.05 - 1.0/\text{day}$$

Streeter Phelps Περιορισμοί

1. Διαχειρίζονται μόνο σημειακές πηγές
2. υπολογίζεται μόνο το CBOD
 άλλοι καταναλωτές, όπως NBOD
 SOD
 Αναπνοή
3. Θεωρείται ότι συμβαίνει ανα-αερισμός
 η αρχική παραγωγή (Φωτοσύνθεση) αγνοείται
4. Ποτάμι σε μια διάσταση (1-D) μόνο advective
5. Σταθερή κατάσταση- Σταθερή ροή

Πίνακας Ι: Εξισώσεις αναερισμού ποταμού

Owens, Edwards, Gibbs	$K_2 = \frac{23u^{0.73}}{H^{1.75}}$	for $H = 1 - 2.5$ $u = 0.1 - 0.5$ $Q = 4 - 36$
Churchill (TVA)	$K_2 = \frac{11 u}{H^{1.57}}$	for $H = 2 - 11$ $u = 2 - 5$ $Q = 1000 - 17,000$
USGS	$K_2 = \frac{7.6 u}{H^{1.33}}$	
Tsivogiou	$K_2 = \frac{0.048 \Delta S}{t}$	for $Q = 5 - 3000$
O'Connor (theoretical)	$K_2 = \frac{12.9 u^{0.5}}{H^{1.5}}$	

where K_2 = reaeration rate constant (base e), per day

u = mean stream velocity, fps

H = mean stream depth, ft

ΔS = water surface elevation change, ft

Q = cfs

Κρίσιμες συνθήκες για την τοποθέτηση φορτίου αποβλήτων

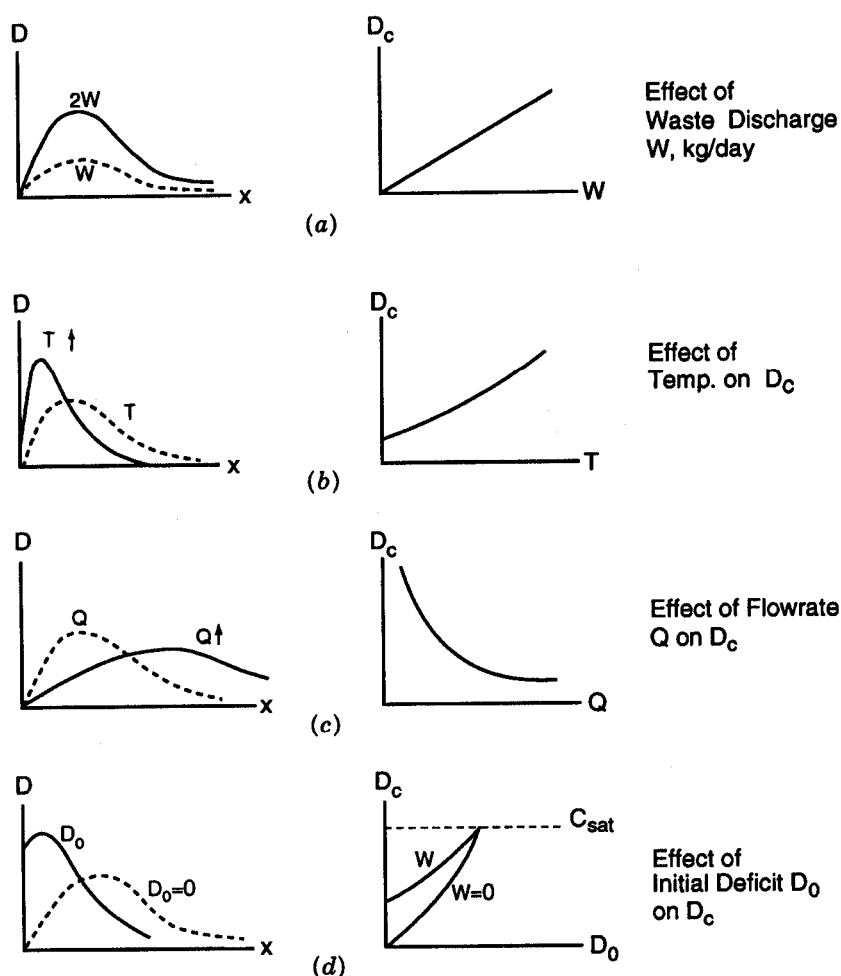


Figure 6.4 Effect of waste discharge (W), temperature (T), flowrate (Q), and initial deficit (D_0) on the critical dissolved oxygen deficit concentration (D_c).

1) Επίδραση του φορτίου (W)

2) Επίδραση θερμοκρασίας σε C_{sat} και k_a

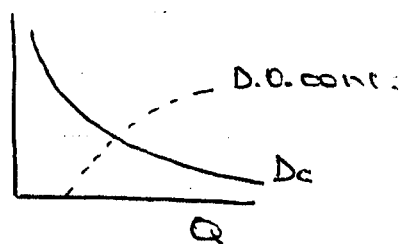
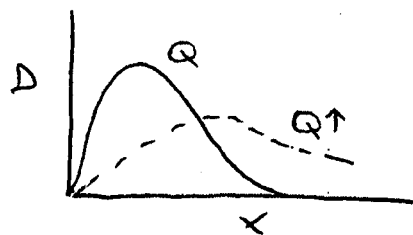
$$k_d = k_{20} \theta^{T-20}$$

$$k_a = k_{20} \theta^{T-20}$$

Συνήθως θ για $k_a = 1.025$ και θ για $k_d = 1.04$,

οπότε αύξηση στη θερμοκρασία T προκαλεί μείωση της C_{sat} , οπότε η συγκέντρωση του D_0 είναι χαμηλότερη. Άρα μια αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση στο έλλειμμα και μεταφέρει το κρίσιμο σημείο της καμπύλης ανάντι. Οι καλοκαιρινοί μήνες είναι οι κρίσιμοι μήνες .

3) Επιδράσεις στη ροή των L_0 , u , k_a .



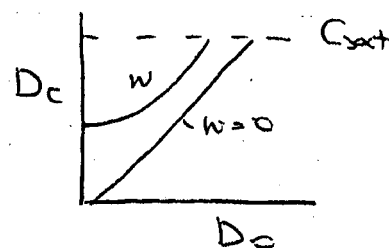
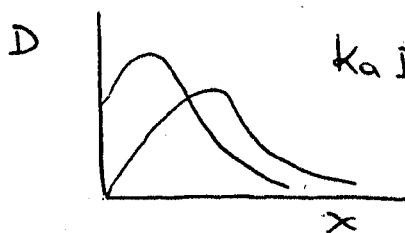
$$k_a = \frac{12.9 u^{-0.5}}{H^{1.5}}$$

Προκαλώντας επιβράδυνση ενός ποταμού ($Q \downarrow$) με ένα φράγμα τότε προκύπτει

$$\bar{u} \downarrow, H \uparrow \Rightarrow k_a \downarrow$$

$$\therefore Q \uparrow \rightarrow L_0 = \frac{W}{Q} \rightarrow L_0 \downarrow$$

4) Επίδραση του αρχικού ελλείμματος, D_0



Τροποποιημένη Streeter – Phelps

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -u \frac{\partial D}{\partial x} - k_a D + k_d L_0 e^{-k_r \frac{x}{a}} + k_n N_0 e^{-k_n \frac{x}{a}} + \frac{S}{H} + R(t) - P(t)$$

Θέτουμε $\frac{\partial D}{\partial t} = 0 \rightarrow u \frac{\partial D}{\partial x} + k_a D = \delta \rho \omega \sigma \alpha \text{ συνάρτηση (forcing function)}$

Χρησιμοποιούμε την αρχή της Superposition

Λύση

A) Αρχικό DO έλλειμμα

$$u \frac{dD}{dx} = -k_a D \rightarrow D = D_0 e^{-k_a \frac{x}{u}} \quad (1)$$

B) Ανθρακικό BOD

$$u \frac{dD}{dx} = -k_a D + k_d L \rightarrow D = \frac{k_d L_0}{k_a - k_d} \left[e^{-k_r \frac{x}{u}} - e^{-k_a \frac{x}{u}} \right] \quad (2)$$

όπου $k_r = k_s + k_d$

C) Νιτρικό BOD

$$u \frac{dD}{dx} + k_d D = k_n N$$

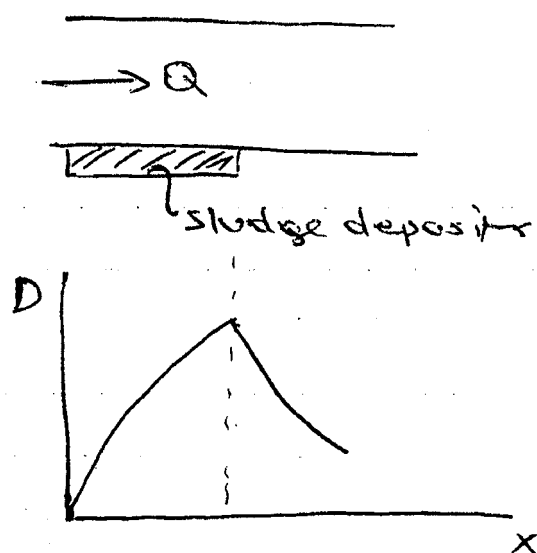
$$D = \frac{k_n N_0}{k_a - k_n} \left[e^{-k_n \frac{x}{u}} - e^{-k_a \frac{x}{u}} \right] \quad (3)$$

D) Συσώρευση ιλύος

$$u \frac{dD}{dx} + k_a D = \frac{S}{H}$$

Όπου S η απαίτηση σε οξυγόνο των ιζημάτων

$$D = \frac{S}{k_a H} \left[1 - e^{-k_a \frac{x}{u}} \right] \quad (4)$$



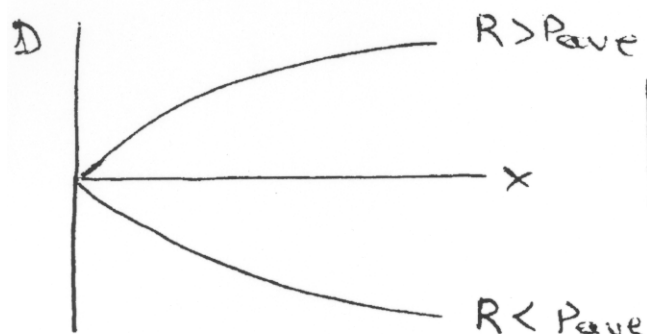
E) Παραγωγή και αναπνοή (από μελέτες διάφανων και μαύρων φιαλιδίων)

$$u \frac{dD}{dx} + k_a D = R - P(t)$$

$$P(t) = P_0 \sin(\omega t - \phi)$$

μεταβάλετε στη διάρκεια της ημέρας

$$@ \text{ SS } \rightarrow P(t) = ct = P_{ave}$$



$$D = \frac{R - P_{ave}}{k_a} \left[1 - k_a \frac{x}{u} \right] \quad (5)$$

F) Έλλειμμα από Ανάντι (Μη Σημειακές Πηγές)

BOD και D ανάντι

BOD (Background) βάθους $\rightarrow$ 1 mg/L (αγροτικές περιοχές), 2 mg/l (αστικές)

$$u \frac{dD}{dx} + k_a D = k_d L, \text{ όπου } D, L \text{ αναφέρονται στο βάθος.}$$

$$\text{Για σταθερό έλλειμμα } \frac{dD}{dx} = 0$$

$$\rightarrow D_{back} = \frac{k_d}{k_a} L_{back} \quad (6)$$

Προσθέτοντας το δεύτερο μέλος των εξισώσεων από (1) έως (6)

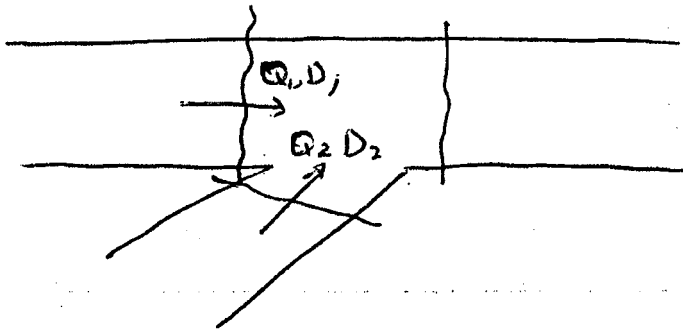
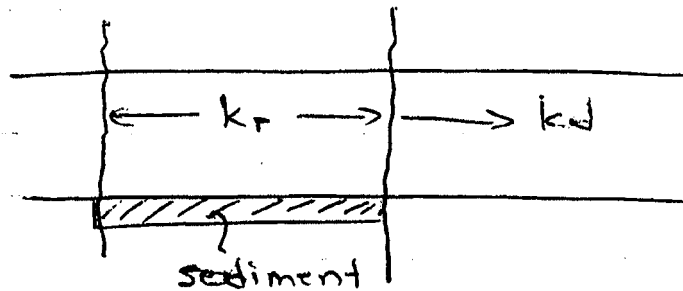
$$S = 0.1 - 1.0 \text{ g O}_2/\text{m}^2 \text{ day}$$

$$P = 0.1 - 5.0 \text{ g O}_2/\text{L day}$$

Ειδική περίπτωση

$$k_r = \text{Sol BOD} + \text{Part BOD}$$

$$k_d = \text{Sol BOD}$$



$$D_{new,0} = \frac{Q_1 D_1 + Q_2 D_2}{Q_1 + Q_2}$$

Καθορισμός φορτίου αποβλήτων

Χρησιμοποιήστε το QUAL2EU

OrgN, NH₃, NO₃

PO₄-P, org-P

Φυτοπλαγκτόν

Χλωροφύλλη-α

Κολοβακτηρίδια

Μοντελοποίηση BOD & DO σε εκβολές ποταμών

L	→	D	→	O
(BOD)		(έλλειμμα)		(Διαλυμένο Οξυγόνο)

Εξισώσεις Ισοζυγίου Μάζας:

$$\frac{\partial L}{\partial t} = E \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} - U \frac{\partial L}{\partial x} - k_r L$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = E \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - U \frac{\partial D}{\partial x} - k_a D + k_d L \quad (1)$$

(2)

Υποθέτουμε $k_r = k_d$

Λύση σταθερής κατάστασης της (1)

$$L = \frac{W}{Qm_1} e^{\frac{ux}{2E}(1 \pm m_1)}$$

$$\text{όπου } m_1 = \sqrt{1 + \frac{4k_d E}{u^2}}$$

$$C_1 = C_0 e^{gx} \text{ ανάντι}$$

$$C_2 = C_0 e^{jx} \text{ κατάντι}$$

$$g = \frac{u}{2E} (1 + m)$$

$$j = \frac{u}{2E} (1 - m)$$

$$m = \sqrt{1 + \frac{4k_d E}{u^2}}$$

$$C_0 = \frac{W}{Qm}$$

Λύση σταθερής κατάστασης της (2)

$$E \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - u \frac{\partial D}{\partial x} - k_a D + \frac{k_d W}{Qm} e^{\frac{ux}{2E}(1 \pm m)} = 0$$

οριακές συνθήκες

για

$$x = +\infty \rightarrow D = 0$$

$$\text{Λύση της μορφής } x = 0 \rightarrow D = D_0$$

$$x = -\infty \rightarrow D = 0$$

$$D = C_1 e^{gx} + C_2 e^{jx} + y_p(x)$$

όπου C_1 και C_2 σταθερές ολοκλήρωσης

και y_p μερική λύση της δ.ε.

Υποθέτουμε

$$y_p = H e^{hx}$$

$$y_p' = H h e^{hx}$$

$$y_p'' = H h^2 e^{hx}$$

$$D = \frac{k_d}{(k_a - k_r)} \frac{W}{Q} \left[\frac{1}{m_1} e^{\frac{ux}{2E}(1 \pm m_1)} - \frac{1}{m_2} e^{\frac{ux}{2E}(1 \pm m_2)} \right]$$

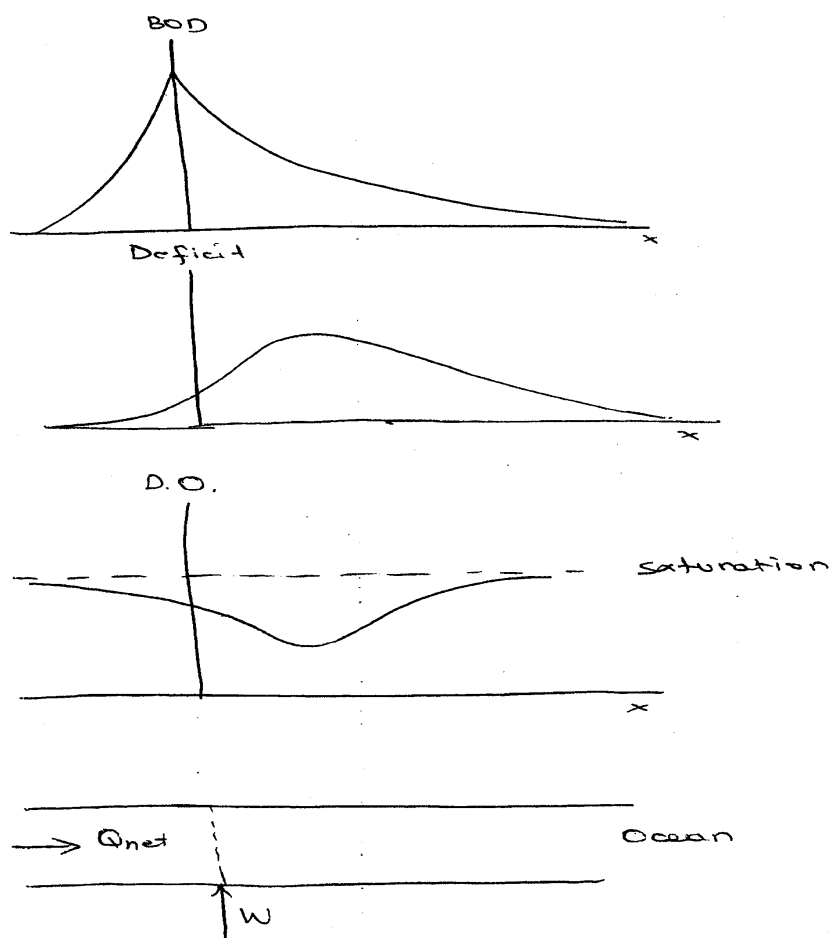
όπου

$$m_2 = \sqrt{1 + \frac{4k_a E}{u^2}}$$

χρήση

+ για $x < 0$

- για $x > 0$



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

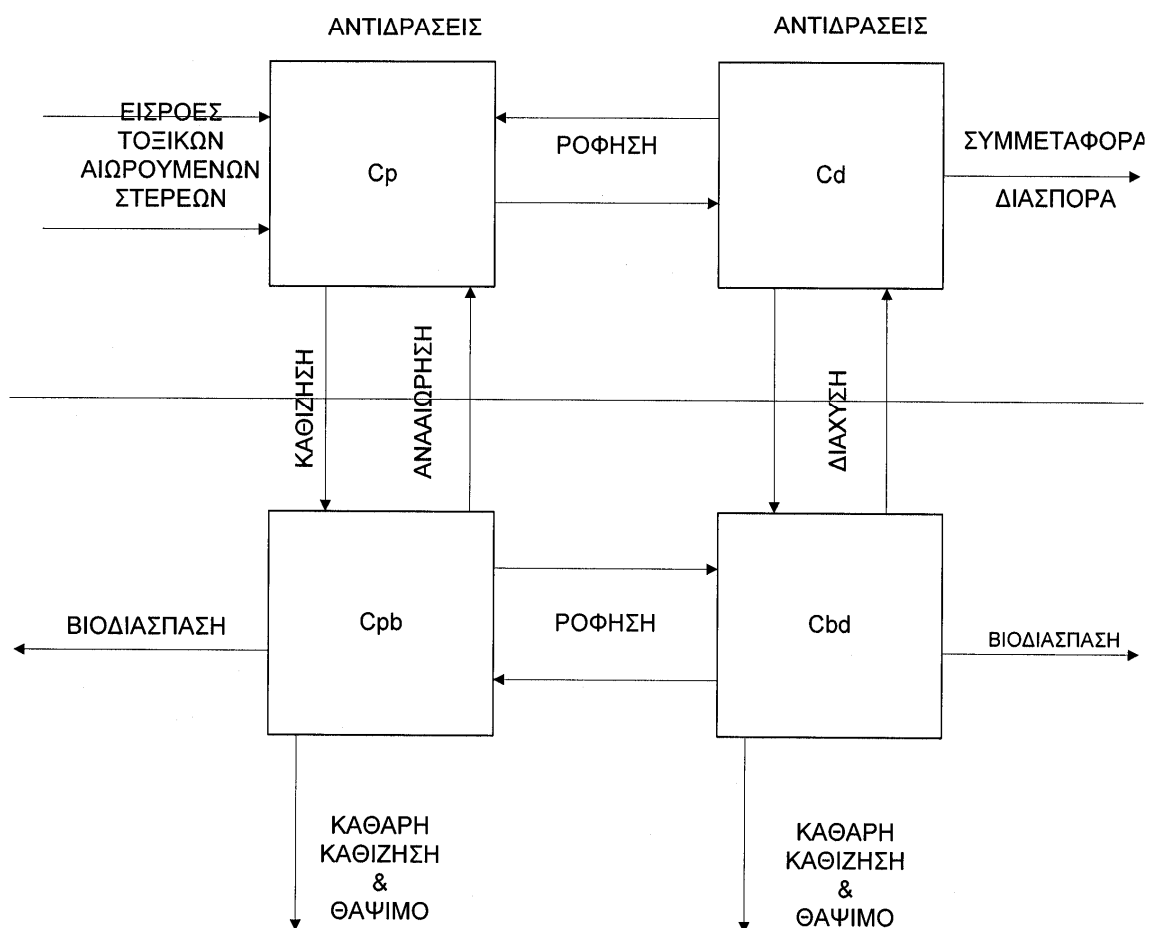
ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

- Ξενοβιοτικές οργανικές αντιδράσεις
- Ανάπτυξη μοντέλων τοξικών οργανικών ενώσεων

Γενικά

- Υπάρχουν 4 εκατομμύρια οργανικές ενώσεις με ονόματα που έχουν δοθεί από τη Διεθνή Ένωση Βασικής και Εφαρμοσμένης Χημείας, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).
- Περίπου 1000 νέες οργανικές ενώσεις συντίθενται και χρησιμοποιούνται στο εμπόριο κάθε χρόνο.
- Μόνο ένα μέρος τους έχει αποδειχθεί ότι είναι τοξικές ή καρκινογενείς και η μεγαλύτερη πλειοψηφία τους διασπάται στο περιβάλλον.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΤΥΧΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ:

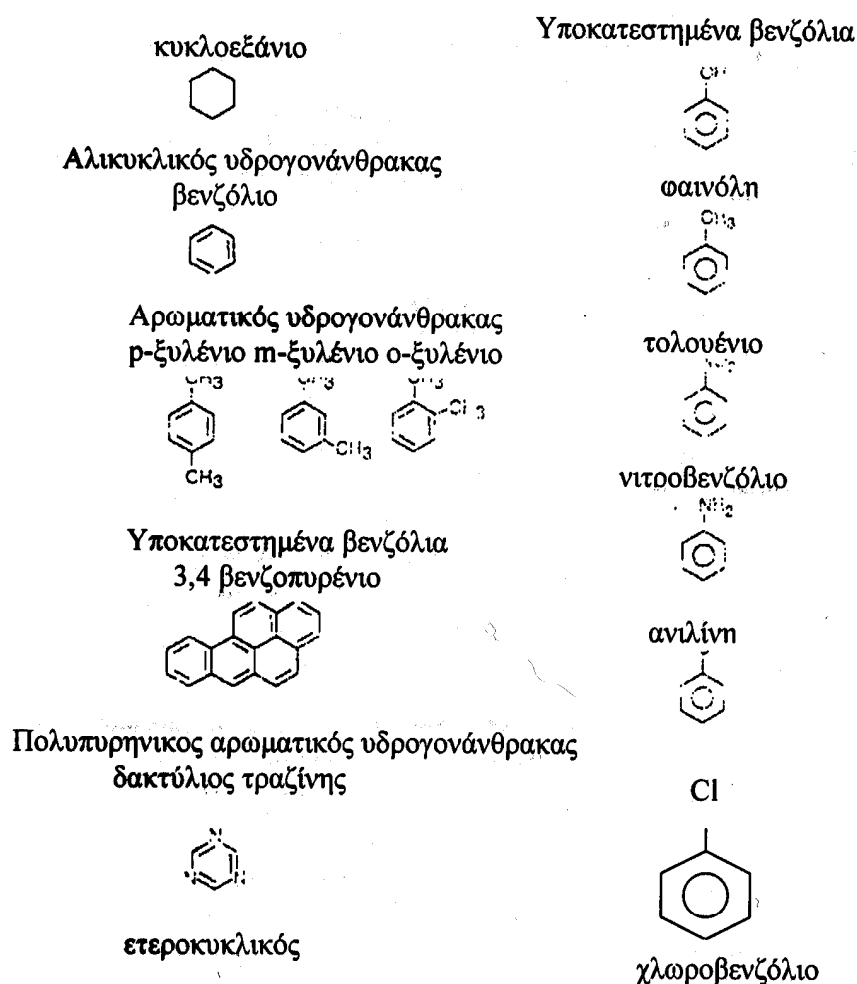
Βιοδιάσπαση
 Χημική υδρόλυση
 Οξειδοαναγωγή
 Φωτοδιάσπαση
 Εξάτμιση
 Βιοσυσσωρευση/biomagnification τροφικής αλυσίδας

Γενικά οι τοξικές οργανικές χημικές ενώσεις:

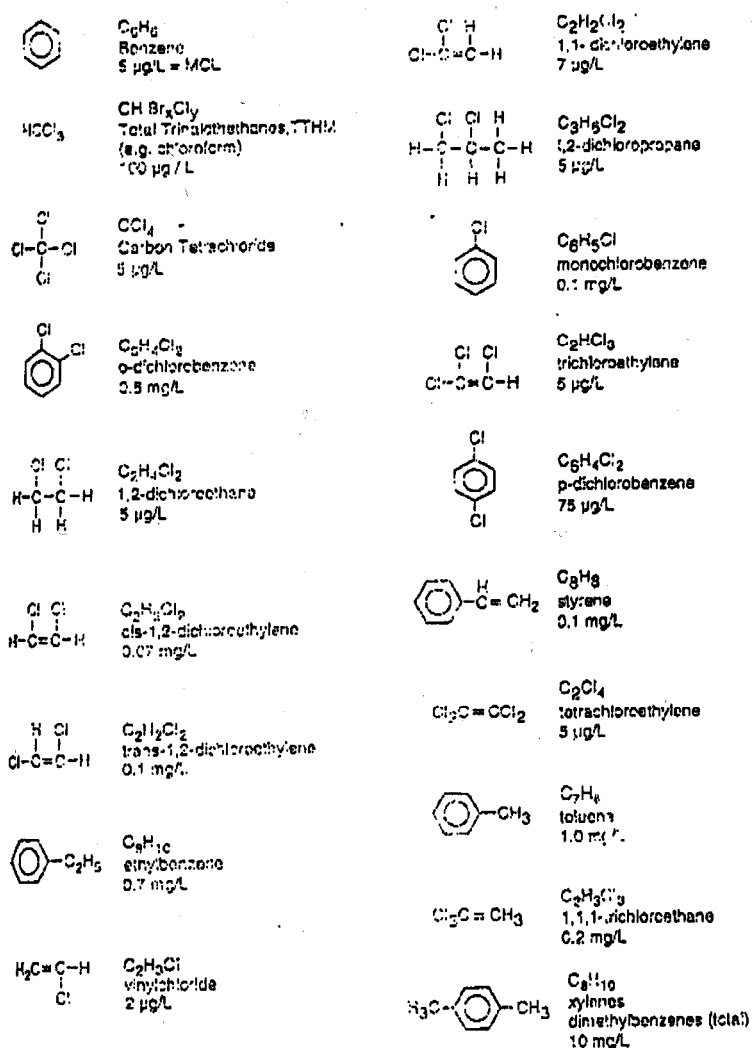
- 1) προσροφούνται στα σωματίδια
- 2) βιοσυσσωρεύονται
- 3) είναι τοξικές ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

1. βιολογικοί μετασχηματισμοί
2. χημική υδρόλυση
3. οξείδωση / αναγωγή
4. φωτοαποικοδόμηση
5. εξάτμιση
6. προσρόφηση
7. βιοσυγκέντρωση



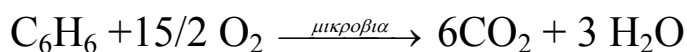
Σχήμα 7.2 Παραδείγματα κυκλικών οργανικών ενώσεων (συμπεριλαμβανομένων αλκυκυκλικών, αρωματικών και ετεροκυκλικών ενώσεων)



(α)

Σχήμα 7.3 (α) Πτητικές οργανικές ενώσεις, για τις οποίες υπάρχουν ανώτατα όρια ρύπανσης (Maximum Contaminant Level, MCL) στο πόσιμο νερό. (β) Μερικές συνθετικές οργανικές ενώσεις, για τις οποίες έχουν καθοριστεί ανώτατα όρια ρύπανσης (Maximum Contaminant Level, MCL). (συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα)

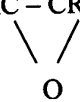
1. Βιολογικοί Μετασχηματισμοί



- Βιολογικοί μετασχηματισμοί αναφέρονται στους μετασχηματισμούς των οργανικών χημικών που γίνονται με τη μεσολάβηση μικροβίων.
- Μπορούν να λάβουν χώρα κάτω από αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες από βακτήρια, φύκη ή μύκητες και από μια σειρά μηχανισμών (απαλκυλίωση (dealkylation), σχάση δακτυλίου (ring cleavage), αφαλογόνωση (dehalogenation)).
- Είναι ενδοκυτταρικοί ή εξωκυτταρικοί ενζυμικοί.
- «Βιοαποικοδόμηση» ή «Μετασχηματισμός» είναι αντιδράσεις οξείδωσης, που διασπούν τη χημική ένωση. Στην πιο ευρεία του έννοια, ο όρος «βιομετασχηματισμός» αναφέρεται σε κάθε αντίδρασή που πραγματοποιείται με τη μεσολάβηση μικροβίων, η οποία αλλάζει την οργανική ένωση.
- Αντιδράσεις που καταλήγουν στο σχηματισμό CO_2 και H_2O αναφέρονται σαν μεταλλοποίηση (mineralization).
- “Δευτεροβάθμια χρήση υποστρώματος» αναφέρεται στη χρήση των οργανικών ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μικρότερες από τη συγκέντρωση που απαιτείται για την ανάπτυξη) παρουσία ενός ή περισσότερων πρωτευόντων υποστρωμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται σαν πηγές άνθρακα και ενέργειας.

- «Συμμεταβολισμός» αναφέρεται στο μετασχηματισμό ενός υποστρώματος που δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μοναδική πηγή άνθρακα ή ενέργειας, αλλά μπορεί να αποικοδομηθεί παρουσία άλλων υποστρωμάτων.

Πίνακας 7.1.Βιολογικοί Μετασχηματισμοί, κοινοί στο Υδατικό και Χερσαίο Περιβάλλον

Οξείδωση	$RCH_3 \rightarrow RCH_2OH$
Οξειδωτική Αποαλκυλίωση	$ROCH_3 \rightarrow ROH + HCHO$
Αποκαρβοξυλίωση	$RCOOH \rightarrow R-H + CO_2$
Αρωματική Υδροξυλίωση	$Ar \rightarrow ArOH$
Σχάση Δακτυλίου	$Ar(OH)_2 \rightarrow CHOCHCHCHCOHCOOH$
B-Οξείδωση	$CH_3CH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$
Εποξείδωση	$RC = CR \rightarrow RC - CR$ 
Οξείδωση του Θείου	$R_2S \rightarrow R_2SO$
Οξείδωση αμινοξέων	$RNH_2 \rightarrow RNO_2$
Υδρολυτική αφαλογόνωση	$RCHClCH_3 \rightarrow RCHOHCH_3 + Cl^-$
Αναγωγική αφαλογόνωση	$RCCl_2R \rightarrow RCHClR + Cl^-$
Αφυδροαλογόνωση	$RCH_2CHClCH_3 \rightarrow RHC = CHCH_3$
Νιτροαναγωγή	$RNO_2 \rightarrow RNH_2$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X, \text{ όπου } \mu = \text{ειδικός ρυθμός ανάπτυξης (1/T)}$$

X = μικροβιακή μάζα

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης μέρος της οργανικής ουσίας μετατρέπεται σε κυτταρική οργανική ουσία.

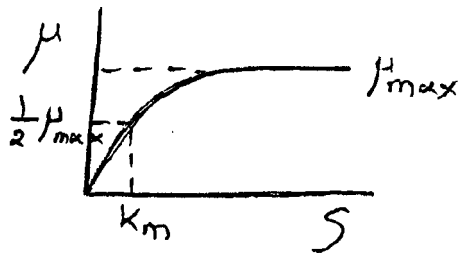
$$-\frac{dX}{dS} = Y, \text{ όπου } S = \text{συγκέντρωση υποστρώματος}$$

$Y = \text{κυτταρική απόδοση} =$

κυτταρική οργ. ουσία που παράγεται / χρήση οργανικής

ουσίας

$$\rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{\mu}{Y} X, \text{ όπου } \mu = \frac{\mu_{\max} S}{k_m + S}$$



$\mu_{\max} = \text{μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης, } 1/T$

$k_m = \text{σταθερά ημικορεσμού, } M/L^3$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{\mu_{\max}}{k_m + S} XS$$

$$k_m = 0.1 - 10 \text{ mg/L}$$

Τυπική συγκέντρωση οργανικής ουσίας $< 10 \text{ } \mu\text{g/L}$

$$K_m \gg \gg S$$

$$\rightarrow \frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{Y k_m} XS$$

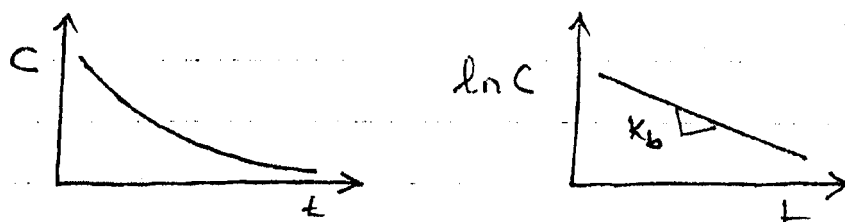
Ή

$$\frac{dS}{dt} = -k'_b XS$$

και αν $X = \text{σταθερό}$

$$\frac{dS}{dt} = -k_b S$$

Διαγράμματα 1^{ης} τάξης αποικοδόμηση



Βιομετασχηματισμοί = f (Θερμοκρασία, Θρεπτικές Ουσίες,
Εγκλιματισμός Βιομάζας, Περιβαλλοντικές Πιέσεις)

Σταθερές Ταχύτητας Βιομετασχηματισμού (k_b)

Πεστισιδές

DDT	0.1
Dioxin	< 0.01
Atrazine	0.02

PCBs

Aroclor 1248	0.09
--------------	------

Αλογονομένοι αλιφατικοί υδρογονάνθρακες

Χλωροφόρμιο	0.09
-------------	------

2. Χημική Οξείδωση

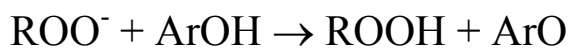
Οξειδωτικά:	Ρίζες Περοξυλίου ROO- Αλκοξυλικές ρίζες RO- Ρίζες Υπεροξειδίου του Υδρογόνου H ₂ O ₂ Ρίζες Υδροξυλίου OH- Στοιχειακό οξυγόνο ¹ O ₂	}
-------------	--	---

Όλα δημιουργούν φωτοχημικά ενδιάμεσα σε χαμηλές συγκεντρώσεις

Παραδείγματα

Χλωρίνη

Οζον (ozone)

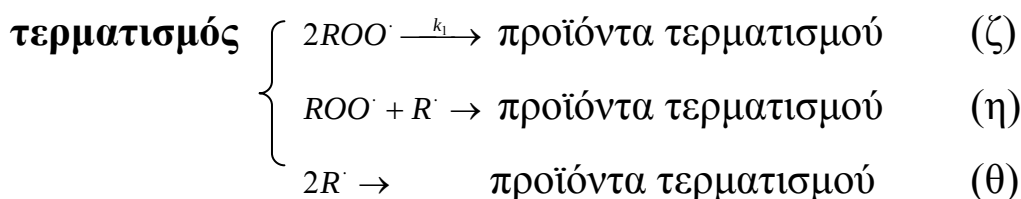
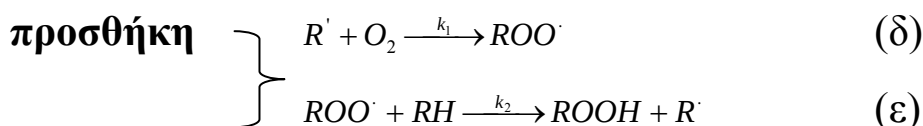
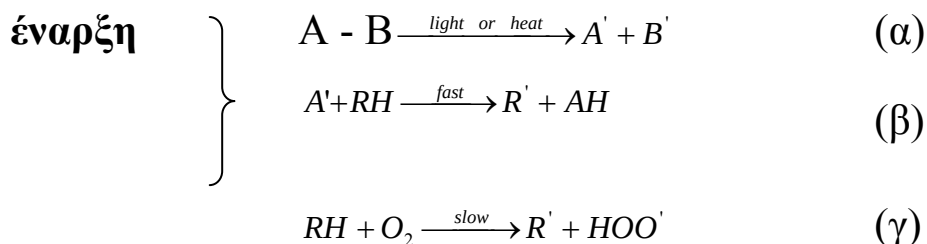


Όπου ArOH φαινόλη

$$\frac{dC}{dt} = -k'_{ox} [\text{Ox}] [C]$$

k_{ox} = είναι σταθερά ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξης

$k_{ox} = f(\text{pH})$



Η χημική ένωση παριστάνεται σαν μια οργανική ένωση RH.

A-B είναι ο εναρκτής, όπου μπορεί να είναι οποιαδήποτε πηγή ελευθέρων ριζών συμπεριλαμβανομένου Περοξειδίου, H_2O_2 , και αλάτων μετάλλου.

Οι μελετητές χρησιμοποίησαν ένα εμπορικά διαθέσιμο εναρκτή για να μπορέσουν να υπολογίσουν την αντίδραση των πεστισίδων προς ROO' στα φυσικά νερά.. Αν στο νερό δεν υπάρχουν ενώσεις που να προκαλούν την έναρξη τότε συμβαίνει η αντίδραση (γ) που αναπαριστά τη πιθανή διαδικασία οξείδωσης, μια αργή αντίδραση με το διαλυμένο οξυγόνο, που στην περίπτωση αυτή λειτουργεί σαν εναλλακτικός εναρκτής.

Διαφορετικά τα βήματα (α) και (β) οδηγούν στο σχηματισμό ριζών περοξυλίου, βήμα (δ). Οπότε όταν σχηματιστούν οι ρίζες του περοξυλίου, οι οποίες είναι ισχυρά αντιδραστικές και συνεχίζουν να αντιδρούν με τις οργανικές χημικές ενώσεις RH και να οδηγούν στο σχηματισμό νέων ελευθέρων ριζών των $R\cdot$ (ε).

Το βήμα (ε) επαναλαμβάνεται χιλιάδες φορές για κάθε φωτόνιο φωτός που απορροφάται.

Τυχαία σύγκρουση ανάμεσα στις ελεύθερες ρίζες οδηγεί τελικά σε προϊόντα και στις αντιδράσεις (ζ), (η) και (θ). Στα φυσικά νερά όταν οι ρύποι συναντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις συνήθως συμβαίνει η αντίδραση (ζ). Περοξείδιο του υδρογόνου μπορεί επίσης να σχηματιστεί, κυρίως όταν είναι παρών χουμικά και φυσικό διαλυμένο οργανικό υλικό. Το H_2O_2 είναι ισχυρό οξειδωτικό στα φυσικά νερά.

3. Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής

- ανταλλαγή ηλεκτρονίων
- αναερόβιες συνθήκες
- υπόγεια νερά και βένθος
- βιολογική κατάλυση

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Πίνακας 7.4 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής σε ένα Κλειστό Οξειδωτικό Σύστημα στους 25⁰ C και σε pH 7.0 και οι αντίστοιχες Ελεύθερες Ενέργειες των Αντιδράσεων.^a

Αντίδραση	Εξίσωση	$\Delta G^0(W)^b$, kJ
Αερόβια αναπνοή	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-500.59
Απονιτρικοποίηση	$\text{CH}_2\text{O} + 4/5\text{NO}_3^- + 4/5\text{H}^+ = \text{CO}_2 + 2/5\text{N}_2 + 7/5\text{H}_2\text{O}$	-476.10
Αναγωγή Mn(IV)	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-339.83
Αναγωγή Fe(III)	$\text{CH}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 = 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-107.19
Αναγωγήθειϊκής ρίζας	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2\text{SO}_4^{2-} + 1/2\text{H}^+ = 1/2\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-104.50
Ζύμωση μεθανίου	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2\text{CO}_2 = 1/2\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-92.80
Συγκράτηση αζώτου	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2/3\text{N}_2 + 4/3\text{H}^+ = 4/3\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2$	-80.26

^aΟι αντιδράσεις πραγματοποιούνται συνήθως με τη μεσολάβηση μικροβίων

^b $\Delta G^0(W) = \Delta G^0 - RT \ln[\text{H}^+]^p$, όπου $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ και p είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής για το H^+ . Ο όρος $\Delta G^0(W)$ εκφράζεται σε μονάδες kilojoules ανά mole CH_2O .

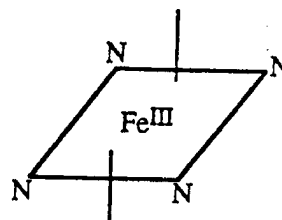
Πηγή: Τροποποιημένα δεδομένα από τους Stumm και Morgan,¹⁰ σελίδα 337.



quinone

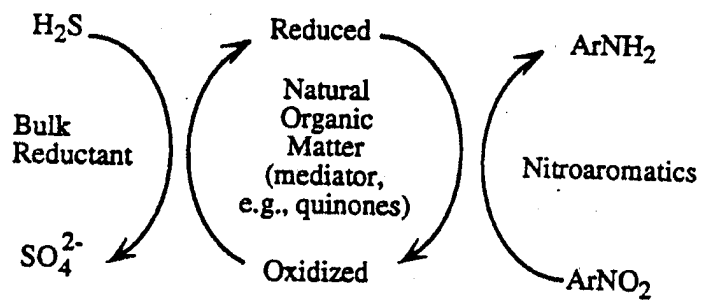


hydroquinone



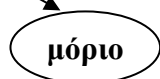
Fe-porphyrin

These mediators are reactants that are regenerated in the process by the bulk reductant which is in excess.



4. Φωτοχημικοί Μετασχηματισμοί
(Φωτόλυση / Φωτομετασχηματισμοί)

ακτινοβολία



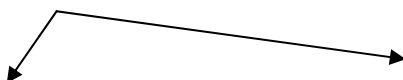
Αυξημένο ενεργειακό περιεχόμενο



Ασταθής διεγερμένη ενεργειακή κατάσταση

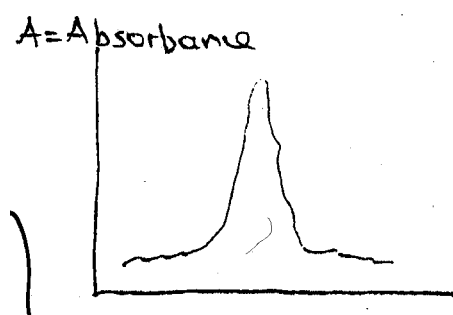


Τάση για επίπεδο κανονικής ενέργειας



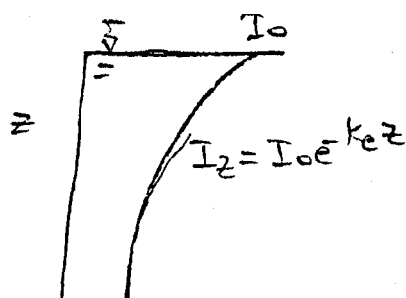
Εκπομπή ενέργειας

(φθορισμό ή φωσφορισμό)



ανακατανομή ηλεκτρονίων

(μετατροπή σε νέο μόριο)



Άμεση φωτόλυση: ο ρυπαντής προσροφά την ακτινοβολία

$$\frac{dC}{dt} = -k_p' \phi C, \text{ όπου}$$

k_p' = σταθερά ταχύτητας φωτόλυσης

ϕ = κβαντική απόδοση της αντίδρασης = moles του C που αντιδρούν / φωτόνια einsteins, σε μονάδες φωτός σε μοριακή βάση

$$k'_{p,\lambda} = \frac{2.303}{J} \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} I_{\lambda}$$

όπου ε_{λ} = μοριακή απορροφητικότητα (1/M cm)

I_{λ} = ένταση ηλιακού φωτός, (φωτόνια/cm² S nm)

$I = 6.023 \cdot 10^{20}$ σταθερά μετατροπής

Έμμεση Φωτόλυση: ένα ενδιάμεσο μόριο ενεργοποιείται και μετά εκπέμπει την ενέργεια στο μόριο του ρυπαντή.

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 CX = -k_p C$$

όπου:

k_2 = σταθερά ταχύτητας

X = συγκέντρωση ενδιάμεσου μορίου

C = οργανική ουσία

k_p = σταθερά ψευδο-1^{ης} τάξης

Όλες οι εκφράσεις παράγονται στο εργαστήριο (Zepp).

$$\frac{dC}{dt} = f(SS, surfac \tan ts, sensitizers)$$

Photolysis Parameter Values for Selected Chemicals⁶

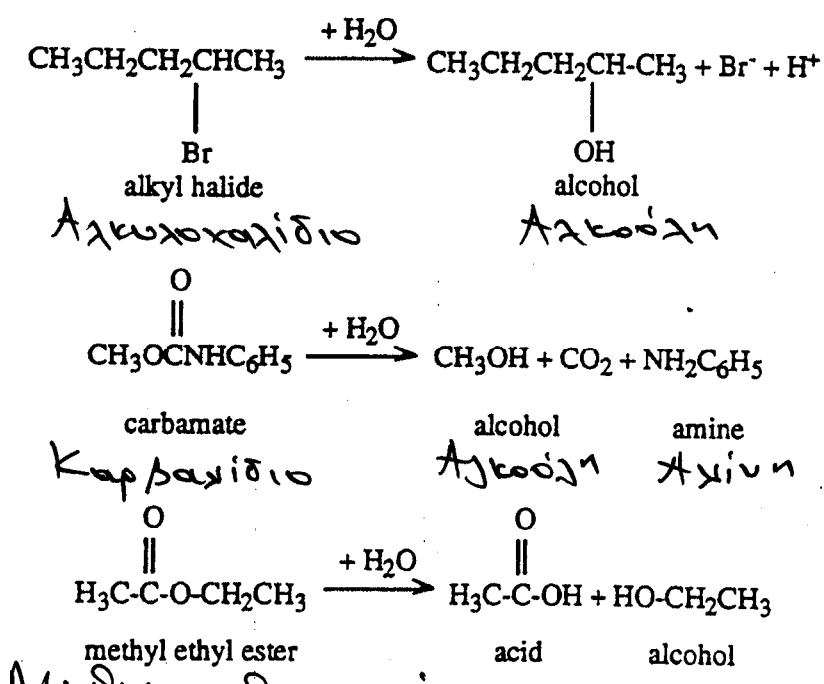
	Photolysis Reaction Parameters		
	Rate Constant (near surface) k_p (hr^{-1})	Quantum Yield	Wavelength (nm)
Pesticides			
Carbaryl	0.002-0.004	0.01	sunlight
DDT	$< 5 \times 10^{-7}$	0.16	254
Parathion	0.0024-0.003	< 0.001	> 280
Atrazine	0.0002	-	sunlight
Trifluralin	0.03	0.002	313
2,4-D	0.00047	0.06	sunlight
Monocyclic aromatics			
Pentachlorophenol	0.23-1.2		290-330
2,4-Dinitrotoluene	0.016		
Polycyclic aromatic hydrocarbons			
Anthracene	0.92-1.2	0.003	
Benzo[a]pyrene	0.35-1.4	0.0009	254
Nitrosamines & Miscellaneous			
Benzidine	11.09		254

5. Χημική Υδρόλυση

(Αντιδράσεις των χημικών με το νερό, σχάση του μοριακού δεσμού και αντικατάσταση με H^+ και OH^- .)



Παραδείγματα



Χημικές ενώσεις που έχουν τάση για υδρόλυση

Αλκυλοχαλίδια

Αμίδια

Καρβαμίδια

Καρβοξυλικοί οξικοί εστέρες

Εποξειδία

Νιτρίλια

Φωσφονικοί οξικοί εστέρες

Σουλφονικοί οξικοί εστέρες

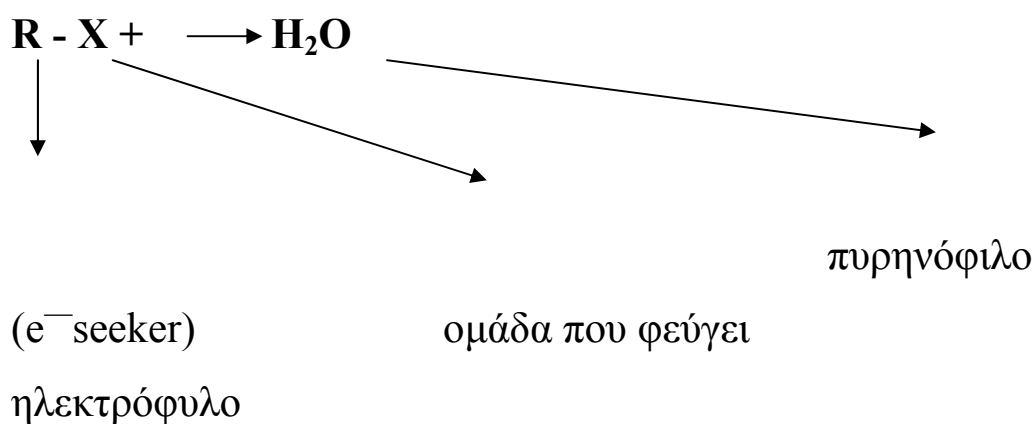
Θειϊκοί οξικοί εστέρες κ.α.

Η υδρόλυση δεν είναι:

- Αντίδραση οξέως βάσεως
- Αντίδραση ενυδάτωσης (κετόνη→ketal)

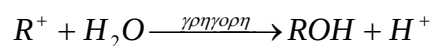
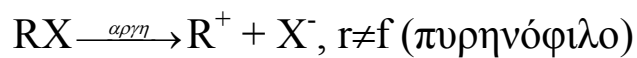
Αυτές οι αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές.

Μη μόνιμοι μετασχηματισμοί.

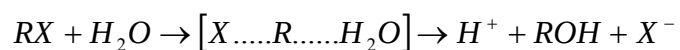


Δυο κινητικά πρότυπα:

1) S_N1 (αντικατάσταση, πυρηνόφιλο, μονομοριακό)



2) (αντικατάσταση, πυρηνόφιλο, διμοριακό)



Έκφραση ταχύτητας υδρόλυσης:

$$\frac{dC}{dt} = -k_h C$$

$$k_h = k_a [H^+] + k_n + k_b [OH^-] + \sum k_{HA} [HA] + \sum k_B [B]$$

όπου

$k_a, k_n, k_b =$ σταθερές ταχύτητας που

καταλύονται από οξύ/

ουδέτερο διάλυμα / βάση

$k_{HA}, k_B =$ γενικές σταθερές οξέως / βάσεως

1^{ος} όρος κατάλυση από κατιόντα υδρογόνου (H^+) (both in

S_{N1}, S_{N2})

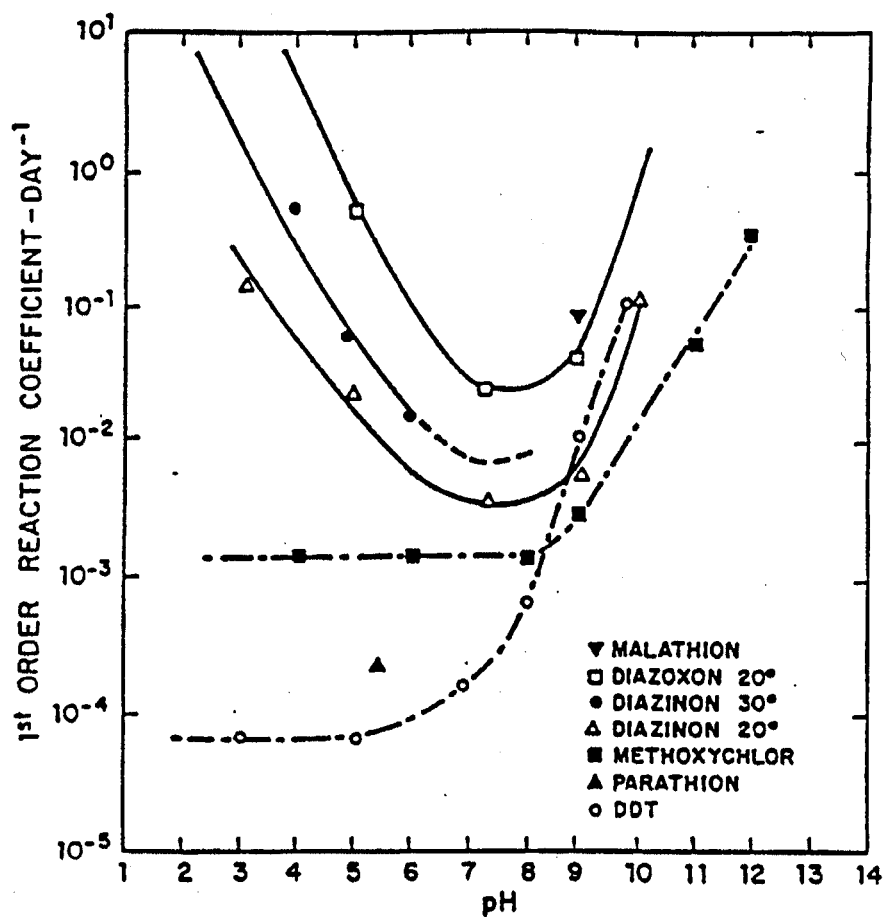
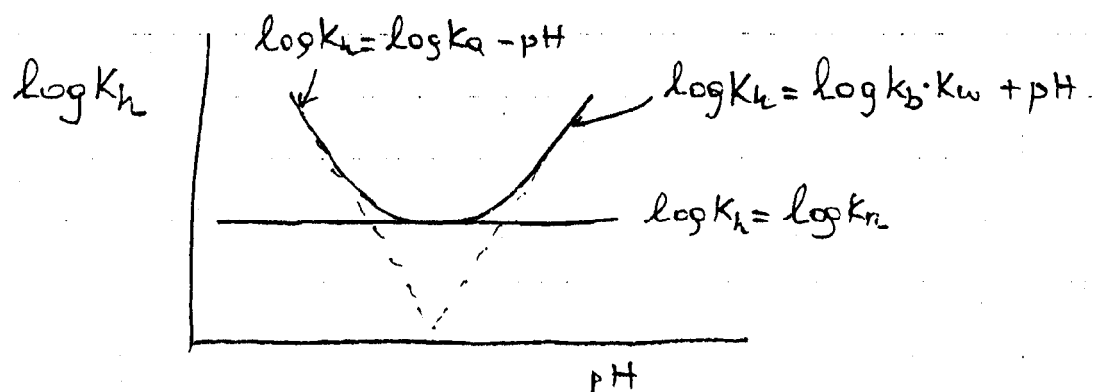
2^{ος} $k_n = k_{H_2O} [H_2O]$

3^{ος} κατάλυση από ανιόντα υδροξυλίου

4^{ος} και 5^{ος} δύσκολο να προσδιοριστεί η σημαντικότητα των

όρων αυτών.

Πραγματοποιούνται πειράματα σε διάφορα pH για να προσδιοριστούν οι συντελεστές



7.5 Effect of pH on hydrolysis rate constants.

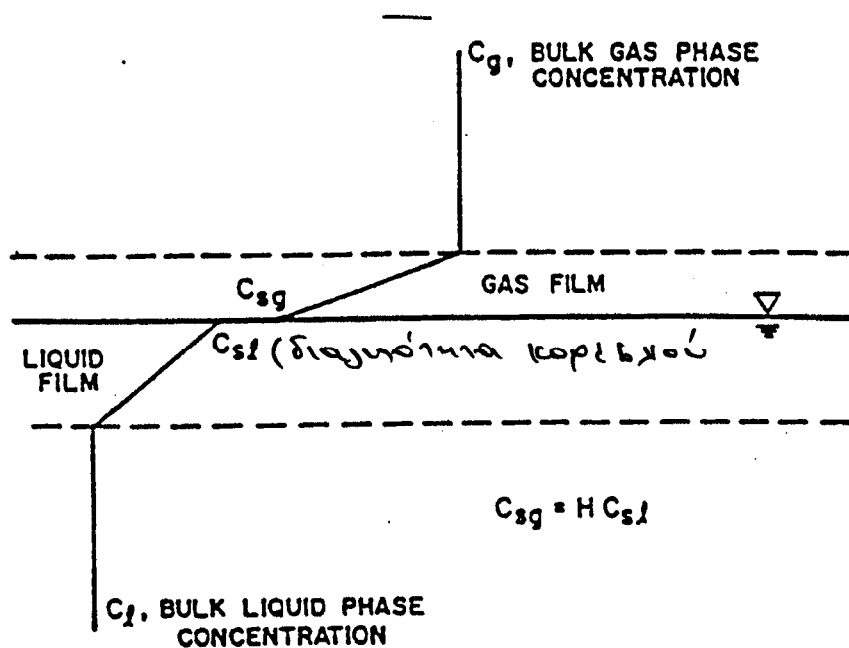
6. Εξαέρωση /Μεταφορά Αερίων

$$N = K_G (C_g - H C_l) = K_L \left(\frac{C_g}{H} - C_l \right)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_l} \qquad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{H k_g}$$

σταθερά του Henry = τάση ατμών / διαλυτότητα

Θεωρία Lewis & Whitman (1923) όπου συμβαίνει ανάμεσα σε ένα αέριο και σε ένα υγρό στρώμα μοριακή διάχυση.



Πυκνότητα ροής μάζας

$$J = k_l a \left(\frac{C_g}{H} - C_l \right)$$

όπου $k_l a$ = Συντελεστής μεταφοράς μάζας

Ο νόμος του Henry

$$P_g = HC_{sl}$$

P_g Τάση ατμών ή μερική πίεση

C_{sl} Διαλυτότητα

Η Σταθερά του Henry (mg/L(αέρα)/mg/L(νερό)) ή $\frac{atm \cdot m^3}{mol}$

Η πυκνότητα ροής στα όρια

$$F = -D \frac{dC}{dx} =$$

$$-\frac{D}{dx} dC \rightarrow$$

$$N = k \Delta C$$

dx = σταθερό

$$k = \frac{D}{\Delta z}$$

$$N = k_g (C_g - C_{sg}) =$$

$$k_l (C_{sl} - C_l)$$

$$N = k_g (C_g - HC_{sl}) = k_l (C_{sl} - C_l)$$

$$C_{sl} = \frac{N + k_l C_l}{k_l}$$

$$N = k_g \left[C_g - H \frac{N + k_l C_l}{k_l} \right] = k_l \left[\frac{N + k_l C_l}{k_l} - C_l \right]$$

Λύνουμε ως προς N

$$N = \frac{\frac{C_g}{H} - C_l}{\frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_l}} = K_L \left(\frac{C_g}{H} - C_l \right)$$

όπου K_L ολικός συντελεστής μεταφοράς.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{Hk_g}$$

$$N = K_G (C_g - HC_l)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l}$$

Αν το αέριο είναι διαλυτό τότε το $H =$ μικρό, οπότε το αέριο στρώμα ελέγχει τη μεταφορά,

Όπως



Αν το αέριο είναι αδιάλυτο τότε το $H =$ μεγάλο, οπότε το υγρό στρώμα ελέγχει τη μεταφορά, όπως O_2 , N_2 .

Σε σχέση με το μοντέλο

$$\frac{dC_l}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_{sat} - C_l)$$

$$\frac{A}{V} = \frac{1}{z}$$

$$C_{sat} = \frac{P_s}{H}$$

$$\frac{dC_l}{dt} = \frac{K_L}{z} (C_{sat} - C_l) = k_l (C_{sat} - C_l)$$

k_l σταθερά ρυθμού εξαέρωσης

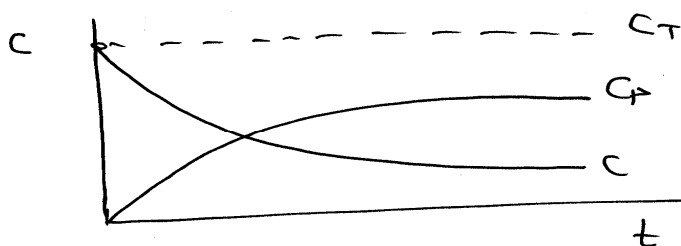
7. Προσρόφηση

Είδη:

- 1) Φυσική προσρόφηση λόγω των δυνάμεων Van der Waals (δίπολα μορίων).
- 2) Χημική προσρόφηση λόγω χημικών αντιδράσεων με την επιφάνεια.
- 3) Κατανομή οργανικών ενώσεων στην οργανική φάση των στερεών.

-Ισόθερμα Προσρόφησης

-Πειράματα τύπου Batch



Αντιδράσεις προσρόφησης

$$k_p = \frac{mg_{chem} / kg_{solids}}{mg_{chem} / LH_2O}$$

$$k_p = f_{oc} k_{oc}$$

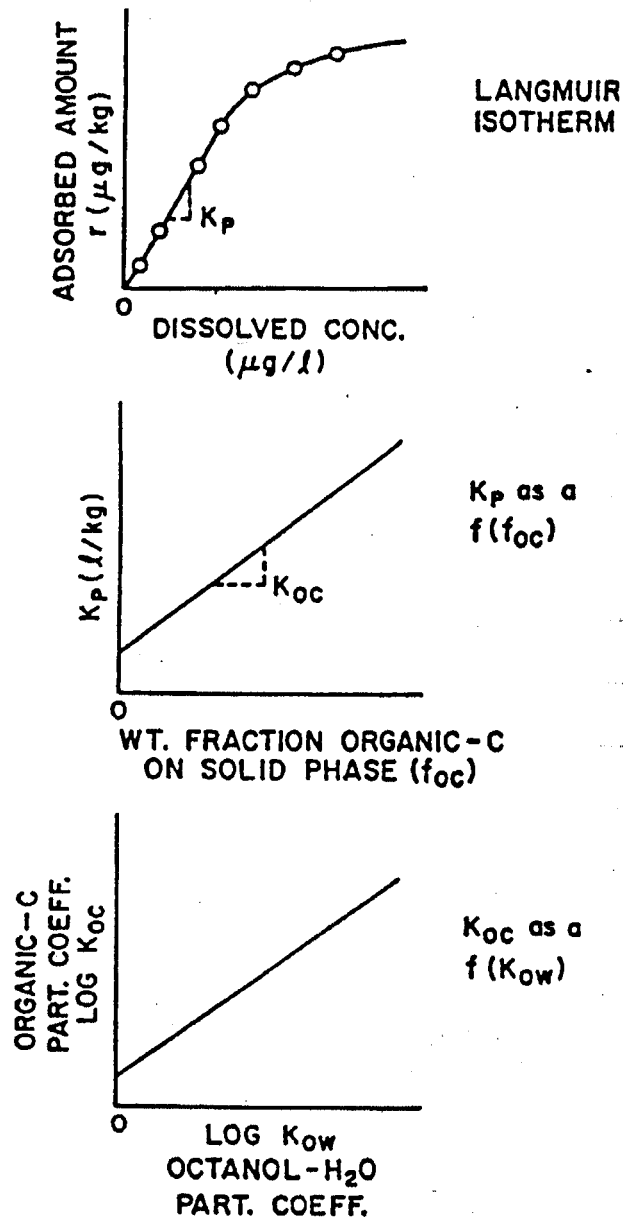
$$k_{oc} = \frac{mg_{chem} / kg(org - C)}{mg_{chem} / LH_2O} = org - C \quad part.coef.$$

f_{oc} = fraction of organic C

$$\log k_{oc} = 0.72 \log k_{ow} + 0.49$$

$$\log S = -1.08 \log k_{ow} - 3.70 + \log MW$$

$k_{oc} = f(\text{Temp, pH, PSD, εμβαδόν επιφάνειας, αλκαλικότητα, DOM, POM κ.α.})$

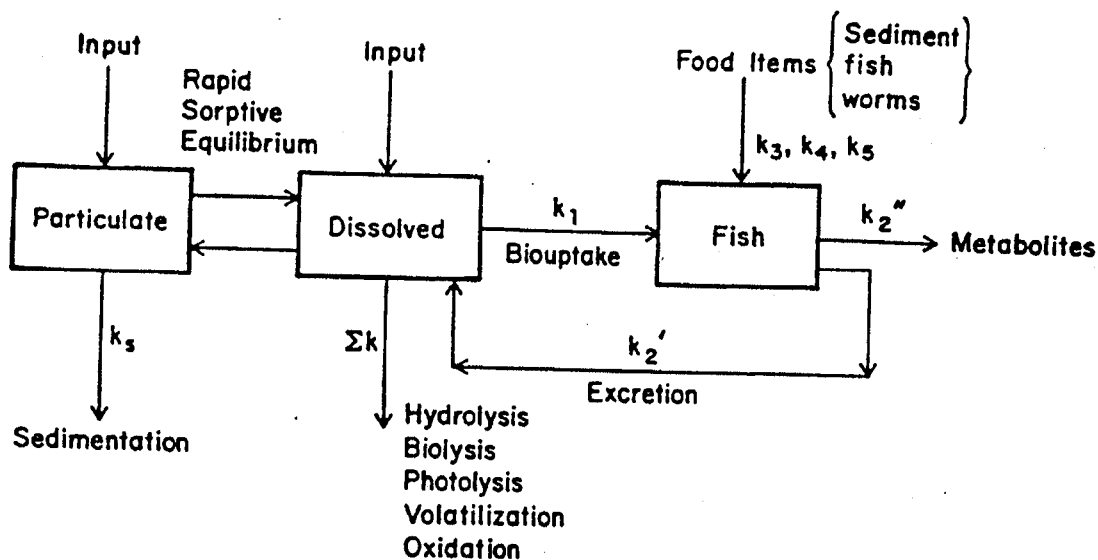


8. Βιοσυγκέντρωση και βιοσυσσωρευση

Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (Bioconcentration Factor – BCF) = είναι ο βαθμός στον οποίο ένα χημικό υπόλειμμα συσσωρεύεται σε ένα οργανισμό.

BCF= Συγκέντρωση σε ισορροπία του οργανισμού (καθαρό βάρος)
($\mu\text{g/kg}$)/μέση συγκέντρωση στο H_2O ($\mu\text{g/L}$)

$$\text{BCF} = 1-10^6$$



Βιοσυγκέντρωση και βιοσυσσωρευση

$$\frac{dF}{dt} = ek_1C - k_2F$$

e = Συντελεστής αποτελεσματικότητας της προσρόφησης της τοξικής ουσίας στα βράγχια των ψαριών

$$k_1 = \frac{L(\text{fictered})}{k_g(\text{organ/day})}$$

k_2 = σταθερά ταχύτητας καθαρισμού μεταβολιτών και έκκριση, d^{-1}

C = Διαχυτή Συγκέντρωση, $\mu g/L$

B = Βιομάζα οργανισμού, kg/L

F = υπόλειμμα τοξικών στον οργανισμό, $\mu g/kg$

Σταθερές συνθήκες

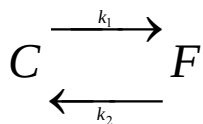
$$F = \frac{ek_1}{k_2} C = BCF \rightarrow$$

$$BCF = \frac{F(\mu g / kg)}{C(\mu g / L)}$$

Υδρόφοβα (Λιπόφιλα) $\rightarrow$ BCF υψηλό

$$\text{LogBCF} = 0.76 \log k_{ow} - 0.23$$

Έκφραση ταχύτητας



C = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας

F = χημική ένωση στον οργανισμό

$$\frac{dF}{dt} = ek_1 \frac{C}{B} - k_2 F$$

όπου: F = οργανικό χημικό υπόλειμμα ($\mu g/kg$)

E = ικανότητα προσρόφησης

B = οργανική βιομάζα (kg/L)

k_1 = ταχύτητα μείωσης (L φιλτραρισμένου / kg οργ.
-day)

(kg οργ. / L H₂O)

k_2 = ταχύτητα deputation

(εκκρίσεις (excretion and clearance)

των μεταβολιτών) d⁻¹

Σταθερή κατάσταση

$$ek_1 \frac{C}{B} = k_2 F \rightarrow \frac{F}{C} = BCF = \frac{ek_1}{k_2 B}$$