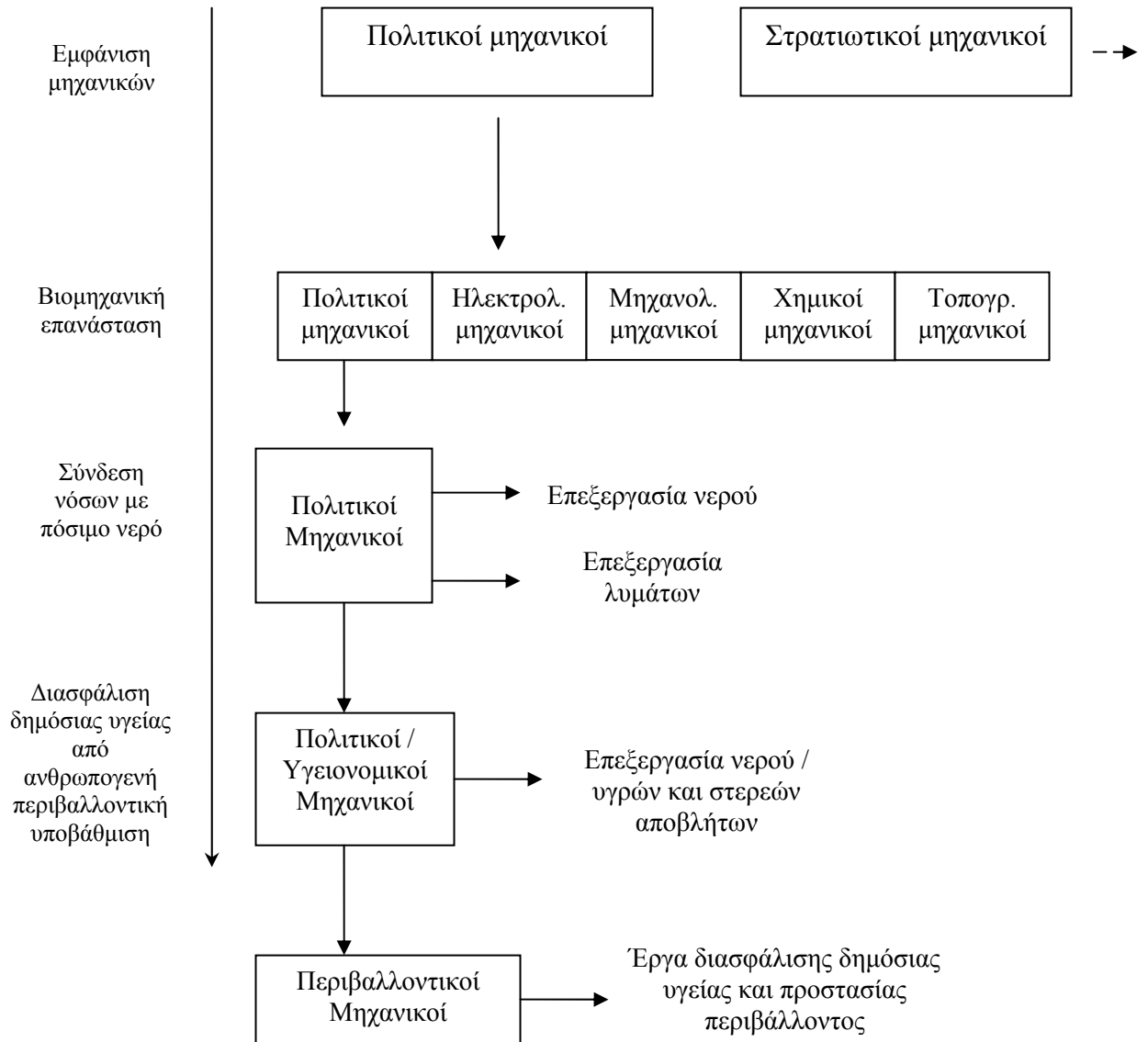
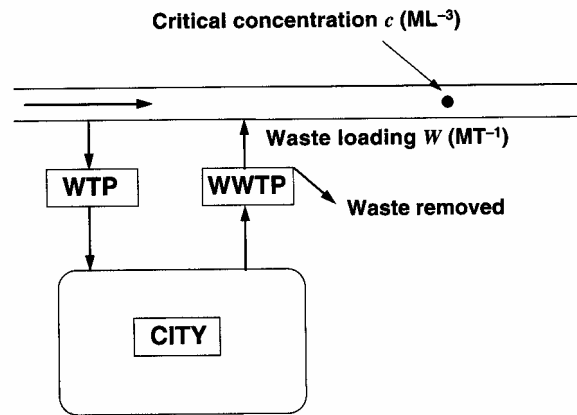


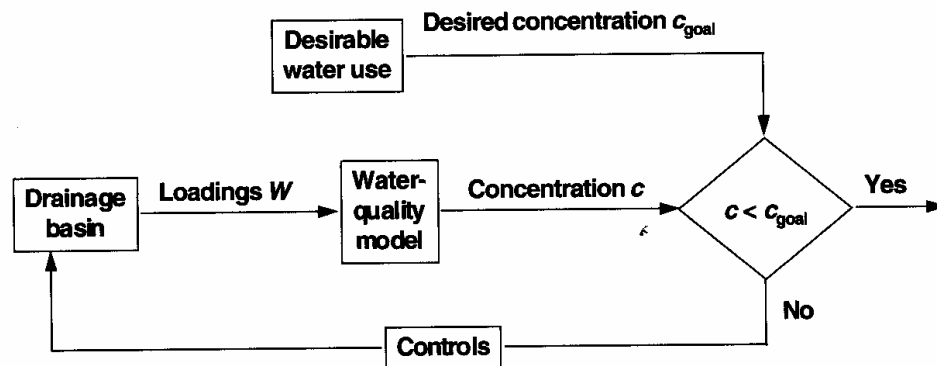
Εξέλιξη μηχανικών





Βασικός αρχικός στόχος πολιτικών μηχανικών:

Πρόβλεψη συγκέντρωσης c συναρτήσει της φόρτισης αποβλήτων W στον ποταμό Εμφάνιση πρώτων μαθηματικών μοντέλων



Η διαχείριση της ποιότητας νερού, που αποτέλεσε το έναυσμα για την ανάπτυξη των μαθηματικών μοντέλων

Στόχοι μαθηματικών μοντέλων

Μοντέλο: Μικρό αντικείμενο το οποίο αντιπροσωπεύει ένα μεγαλύτερο αντικείμενο

Μαθηματικό μοντέλο: Ιδεατό δόμημα που προσομοιώνει την αντίδραση ενός φυσικού συστήματος σε εξωτερικά ερεθίσματα

π.χ. $c = f(W)$; φυσική, χημεία, βιολογία)

όπου c : συγκέντρωση σε ένα αποδέκτη (M/V)
 W : φόρτιση μάζας στον αποδέκτη (M/T)

Η μέσω της απλής γραμμικής εξίσωσης

$$c = \frac{1}{a} \cdot W$$

όπου a : συντελεστής αφομοίωσης (V/T), που ενσωματώνει τη φυσική, χημεία, βιολογία του αποδέκτη

Γενικότερα:

$$Y = f(A, B, C \dots, \text{μη ελεγχόμενοι παράγοντες})$$

A, B, C : ελεγχόμενες ή ανεξάρτητες μεταβλητές
 Y : εξαρτημένη μεταβλητή

Χρήσιμοι ορισμοί

- **Μεταβλητή κατάστασης:** Η εξαρτημένη μεταβλητή που μοντελοποιείται (π.χ. συγκέντρωση χημικής ένωσης σε υδάτινο διάλυμα).
- **Παράμετροι μοντέλου:** Συντελεστές του μοντέλου που χρησιμοποιούνται για τη διατύπωση του ισοζυγίου της εξίσωσης ισοζυγίου μάζας (π.χ. σταθερές ρυθμών, σταθερές ισορροπίας, στοιχειομετρικές αναλογίες).
- **Είσοδοι του μοντέλου (ανεξάρτητες μεταβλητές):** συναρτήσεις ή σταθερές που απαιτούνται για τη λειτουργία του μοντέλου (π.χ. ροή, συγκεντρώσεις χημικών ουσιών στην είσοδο, θερμοκρασία, κ.λ.π.).
- **Βαθμονόμηση:** Μία στατιστικά αποδεκτή σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και μετρήσεων πεδίου.
- **Επαλήθευση:** Μια στατιστικά αποδεκτή σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και ενός δευτέρου (ανεξαρτήτου) συνόλου δεδομένων πεδίου, τα οποία αναφέρονται σε άλλη χρονιά ή σε διαφορετική τοποθεσία.
- **Προσομοίωση:** Χρήση του μοντέλου με οποιοδήποτε σύνολο δεδομένων εισόδου χωρίς απαίτηση για βαθμονόμηση ή επαλήθευση.
- **Έλεγχος αξιοπιστίας:** Επιστημονική αποδοχή ότι το μοντέλο περιλαμβάνει όλες τις βασικές και αξιοπρόσεκτες διαδικασίες και τα παρατηρούμενα φαινόμενα.

Χρήσιμοι ορισμοί (συνέχεια)

- **Ευρωστία:** Χρησιμότητα του μοντέλου που έχει εδραιωθεί έπειτα από επανειλημμένες εφαρμογές υπό διαφορετικές συνθήκες.
- **Ανάλυση ευαισθησίας:** Προσδιορισμός της επίδρασης μίας μικρής μεταβολής των παραμέτρων του μοντέλου στα αποτελέσματα (δηλ. στην εξαρτημένη μεταβλητή).
- **Ανάλυση αβεβαιότητας:** Προσδιορισμός της αβεβαιότητας (τυπική απόκλιση) της προβλεπόμενης τιμής της μεταβλητής κατάστασης (μέση τιμή) λόγω αβεβαιότητας στις παραμέτρους του μοντέλου, στις εισόδους ή στην αρχική κατάσταση με χρήση τεχνικών στοχαστικής μοντελοποίησης.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

- **Προσομοιωτική:** προσομοίωση απόκρισης συστήματος (συγκέντρωση c) συναρτήσει ενός ερεθίσματος (οργανική φόρτιση W) και χαρακτηριστικών του συστήματος (συντελεστής αφομοίωσης).
- **Σχεδιαστική I:** $W = a \cdot c$. Παροχή σχεδιαστικής πληροφορίας σε συστήματα μηχανικών (π.χ. σχεδίαση ΜΕΛ).
- **Σχεδιαστική II:** $a = W : c$. Παροχή σχεδιαστικής πληροφορίας για επέμβαση στο περιβαλλοντικό σύστημα (π.χ. τεχνητός αερισμός, επέμβαση στη ροή αποδέκτη κ.λ.π).
- **Πρόβλεψη:** Αναγκαιότητα να δούμε στο «μέλλον». Λήψη μέτρων (π.χ. μετεωρολογικά μοντέλα).
- **Κατανόηση:** Κατανόηση των διεργασιών ενός συστήματος (θεωρητικά μοντέλα).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΦΟΜΟΙΩΣΗΣ

Λίμνη Οντάριο, φόρτιση φωσφόρου 10500 mta (million tons per annum ή εκατομμύρια τόνοι ανά έτος), συγκέντρωση λίμνης 21 $\mu\text{g/L}$. Στη συνέχεια μείωση σε 8000 mta. Υπολογίστε α , συγκέντρωση c μετά από μείωση, επιπλέον απαιτήσεις μείωσης αν η επιθυμητή c είναι 10 $\mu\text{g/L}$.

$$1) \alpha = W / c = 10500 \text{ mta} / 21 \mu\text{g/L} = 500 \text{ mta L} / \mu\text{g}$$

$$2) c = W / \alpha = 8000 \text{ mta} / 500 \text{ mta L}/\mu\text{g} = 16 \mu\text{g/L}$$

$$3) W = \alpha c = 500 \text{ mta L}/\mu\text{g} \cdot 10 \mu\text{g/L} = 5000 \text{ mta}$$

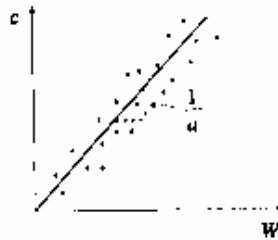
Άρα επιπλέον μείωση 3000 mta

Στόχος μαθήματος

- Αρχές προσομοίωσης μοίρας περιβαλλοντικών ουσιών σε σταθερές συνθήκες βάσει αρχών ισοζυγίου μάζας
- Αρχές προσομοίωσης βιολογικών διεργασιών σε στερεά απόβλητα
- Τεχνικές ανάπτυξης εξισώσεων ισοζυγίου μάζας σε βιολογικά συστήματα με άλλες διεργασίες (π.χ. προσρόφηση, εξαέρωση)
- Λύσεις εξισώσεων προσομοίωσης με αναλυτικές ή αριθμητικές μεθόδους

Είδη μοντέλων

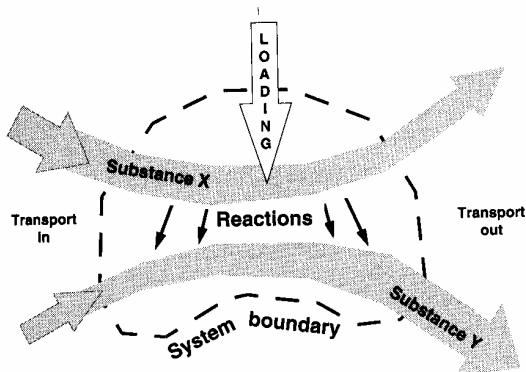
- **Εμπειρικά μοντέλα:** Μοντέλα που βασίζονται σε δεδομένα. Προέρχονται από διεξαγωγή πειραμάτων (π.χ. $y=f(x_1, x_2, \dots, x_p)$, όπως $y = 31 x_1 + 0.24 x_2$). Το μοντέλο προσαρμόζεται στα πρωτογενή δεδομένα. Δεν υπάρχει θεωρητικό υπόβαθρο.



Π.χ. τιμή a εκτιμάται από μεγάλο αριθμό συστημάτων, που ομοιάζουν με το σύστημα υπό μελέτη, μέσω παλινδρόμησης.

- **Θεωρητικά μοντέλα:** Προέρχονται από φυσικούς νόμους ($F = m \cdot \gamma$) ή μία βασική θεωρία. Βασίζονται στην αρχή διατήρησης της μάζας.

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Φόρτιση} \pm \text{Μεταφορά} \pm \text{Αντίδραση}$$



1. Διαφορετικά ισοζύγια για X, Y
2. X: Εξίσωση μείωσης X λόγω μετατροπής X->Y
3. X: Εξίσωση αύξησης X λόγω εισόδου από φόρτιση
4. Y: Εξίσωση αύξησης Y λόγω μετατροπής X->Y

Ισοζύγιο μάζας

Συσσώρευση σε όγκο ελέγχου = Εισροή μάζας–Εκροή μάζας \pm Αντιδράσεις



Στοιχεία ισοζυγίου μάζας

1. Σαφώς ορισμένος όγκος ελέγχου
2. Γνώση των εισόδων και εξόδων που διέρχονται από τα όρια του όγκου ελέγχου
3. Γνώση των χαρακτηριστικών μεταφοράς μέσα στον όγκο ελέγχου και στα όριά του
4. Γνώση της κινητικής της αντίδρασης μέσα στον όγκο ελέγχου



Προϊόντα P:

Πρόσημο όρου στην αντίδραση είναι θετικό

Αντιδρώντα (A ή B):

Πρόσημο όρου στην αντίδραση είναι αρνητικό

Ταξινόμηση ουσιών σε σχέση με τη δραστηρότητά τους

Αντίδραση Σχηματισμού (+)	Αντίδραση Αποδόμησης (-)	Συντηρητικές ενώσεις
<ul style="list-style-type: none">• Προϊόντα σε χημικές αντιδράσεις• Ανάπτυξη αλγών	<ul style="list-style-type: none">• Αντιδρώντα σε χημικές αντιδράσεις• Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)• Αποσύνθεση ραδιοϊσοτόπων• Ιζηματοποίηση σωματιδίων• Θάνατος βακτηρίων• Αποδόμηση οργανικών• Απορρόφηση αερίου• Χημική απορρόφηση	<ul style="list-style-type: none">• Χλώριο, Βρώμιο• Μη βιοδιασπάσιμα οργανικά• Ολικά μέταλλα• Σταθερά ισότοπα

Ισοζύγιο μάζας σε σταθερές συνθήκες

$$0 = \text{Εισροή μάζας} - \text{Εκροή μάζας} \pm \text{Αντιδράσεις}$$

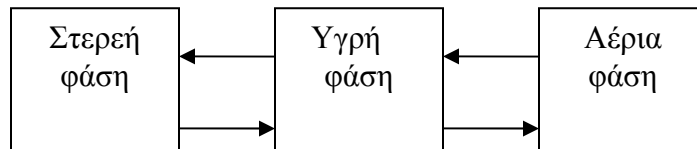
$$\text{Εκροή} = \text{Εισροή} \pm \text{Αντιδράσεις}$$

Παράδειγμα με σταθερές συνθήκες

$$\begin{aligned} Q_{\text{in}} &= Q_{\text{out}} \\ C_{\text{in}} &= 100 \text{ } \mu\text{g/L} \\ R_{\text{xn}} &= 50 \text{ kg/d} \\ C_{\text{out}} &= ? \end{aligned}$$

Διαμερισματοποίηση

- Βασική αρχή εφαρμογής ισοζυγίου μάζας ανά τμήμα του συστήματος.
- Σύστημα χωρίζεται σε υποσυστήματα και διενεργούνται διαφορετικά ισοζύγια μάζας ανά υποσύστημα.
- Εισάγονται εξισώσεις για πιθανές μεταφορές μάζας μεταξύ των υποσυστημάτων.
- Τυπικό όταν διαχωρίζονται τα συστήματα στις τρεις φάσεις, ήτοι αέρια, υγρή, στερεά



Κλασσική αλληλεπίδραση φάσεων σε βιολογικά συστήματα που αφορούν σε στερεά απόβλητα

Υδρόλυση στερεών --> διαλυτή μορφή ουσίας --> μετατροπή σε αέρια φάση μέσω βιοχημικών διεργασιών

Ιστορική εξέλιξη μοντέλων ποιότητας υδάτων

- Πρώτα περιβαλλοντικά μαθηματικά μοντέλα για ποιότητα υδάτων
- Εκτίμηση συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου σε αποδέκτη (ποτάμι) συναρτήσεως οργανικού φορτίου που διατίθεται (Streeter και Phelps, 1925 και άλλα: 1938, 1947, 1960, 1967).
- Αρχικά μαθηματικά μοντέλα:
 - Γραμμικά μοντέλα
 - Σταθερές συνθήκες
 - Απλές γεωμετρίες (μία διάσταση)
 - Μοντέλα σημειακής ρύπανσης
 - Πρόβλεψη διαλυμένου οξυγόνου σε αποδέκτες
- Μετά το 1960:
 - 2 διαστάσεις
 - Κινητικά – Μη γραμμικά μοντέλα
 - Μοντέλα προσομοίωσης των βιολογικών διεργασιών
 - Μοντέλα συσχέτισης θρεπτικών / μικροβίων (ευτροφισμός)
 - Μοντέλα μη σημειακής ρύπανσης
- Μετά το 1970:
 - Μοντελοποίηση της μοίρας τοξικών ουσιών
 - 3 διαστάσεις συναρτήσεως χρόνου
 - Κατανόηση των αλληλεπιδράσεων ιζημάτων – νερού (καθίζηση, ρόφηση)

Κλασσικά μοντέλα στη διαχείριση στερεών αποβλήτων

Μετά το 1970:

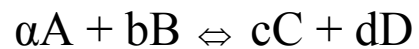
1. Εκτίμηση παραγωγής βιοαερίου (έμφαση λόγω οικονομικής κρίσης). Θεωρητικά και εμπειρικά μοντέλα
2. Μοντέλα περιγραφής βιολογικών διεργασιών στα στερεά απόβλητα (αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες)
3. Εκτίμηση ποσότητας εκχυλισμάτων σε ένα ΧΥΤΑ – Διαχείριση εκχυλισμάτων.
4. Συνδυασμός με μαθηματικά μοντέλα κίνησης ρύπων σε πορώδη μέσα – Εκτίμηση κίνησης ρύπανσης σε υπόγεια νερά από εκροές Χ.Δ.Α.

Βασικές έννοιες

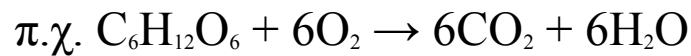
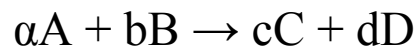
- Μάζα m , kg
- Συγκέντρωση c ($c = m / V$), mg/L
 - $\frac{g}{m^3} = \frac{g}{1000L} = \frac{g}{1000L \cdot \frac{1kg}{L}} = \frac{g}{1000kg} = \frac{g}{1000kg \cdot \frac{1000g}{kg}} = \frac{g}{10^6 g} = 1 ppm$
 - g/L = ppt
 - mg/L = ppm
 - $\mu\text{g/L} = \text{ppb}$
- Φόρτιση μάζας W ($W = m/t$), kg/d
 - $W = Q c$ (σε περίπτωση αγωγού ή ποταμού)
- Φόρτιση όγκου Q ($Q = U A$), m³/d
- Επιφανειακή φόρτιση μάζας J_m ($J_m = \frac{m}{t \cdot A} = \frac{W}{A}$), kg/d-m²
- Επιφανειακή φόρτιση όγκου J_v ($J_v = \frac{V}{t \cdot A} = \frac{Q}{A}$), m³/d-m²

Είδη αντιδράσεων

- Ετερογενής (πολλές φάσεις, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια 2 φάσεων)
- Ομογενής (αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μία φάση)
- Αμφίδρομη αντίδραση



- Μη αμφίδρομη αντίδραση



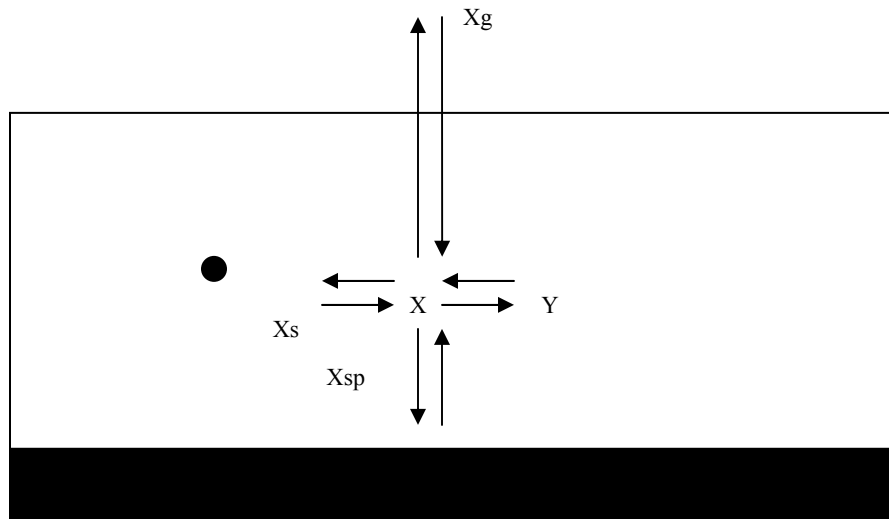
Μοίρα χημικών ενώσεων σε περιβάλλον

Διαλυτός ρύπος X σε νερό:

- Συντηρητικός ρύπος (δεν συμβαίνουν χημικές, βιολογικές αντιδράσεις, δεν προσροφάται)

ή

- Βιοαποδόμηση/Φωτόλυση/Υδρόλυση/Οξείδωση
 $X \rightarrow Y$
- Καθίζηση $X \rightarrow X_{sp}$
- Προσρόφηση $X \rightarrow X_s$
- Εξαέρωση $X \rightarrow X_g$
- Μεταφορά σε άλλο σύστημα $X_1 \rightarrow X_2$



Κρίσιμες σταθερές για γνώση τύχης ενώσεων

- Διαλυτότητα
- Σταθερά νόμου Henry
- Σταθερά καταμερισμού οκτανόλης / νερού
 - Σταθερά καταμερισμού εδάφους / νερού
- Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (βιοαποδόμηση ?)
 - Φάσμα απορρόφησης

Κύριες αντιδράσεις επιλεγμένων ρύπων φυσικών νερών

	Βιομετα- βολές	Χημική Υδρόλυση	Χημική Οξειδωση	Φωτο- μεταβολές	Εξαέρωση	Προσρόφη- ση/ Βιοσυ- γκέντρωση
Παρασιτοκτόνα						
Ακρολεΐνη	x		x			
DDT-χλωρινομένος υδρογονάνθρακας	x	x				x
Παραθείο-οργανο-P-εστέρας	x	x		x		
TCDD-τετραχλωρο-διβενζο-p- διοξίνη	x					x
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)						
Aroclor 1248	x				x	x
Αλογονοποιημένοι αλιφατικοί υδ/κες						
Χλωροφόρμιο	x	x			x	
Αλογονοποιημένοι αιθέρες						
2-Χλωροαιθυλ-βινυλαιθέρας	x	x	x		x	
Μονοκυκλικά αρωματικά						
2,4-Διμεθυλοφαινόλη	x					
Πενταχλωροφαινόλη	x					x
Φθαλεϊνικοί εστέρες						
Δις(2-αιθυλ-εξυλ)φθαλεΐνη	x	x			x	x
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες						
Ανθρακίνη	x		x	x	x	x
Βενζο(α)πυρένιο	x		x	x		x
Νιτροσαμίνες και διάφορα						
Βενζιδίνη	x		x	x		x
Διμέθυλνιτροσαμίνη	x			x		

Κύριες Φυσικοχημικές Ιδιότητες χημικών ενώσεων

Διαλυτότητα: mg/L

Παράδειγμα διαλυτότητας Ni σε pH 10. $K_{sp} = 5.54 \times 10^{-16}$
για το $Ni(OH)_2$

Τάση ατμών: $atm, mmHg, Pa$ ($1 atm = 760 mmHg = 760 Torr = 1.0133 \times 10^5 Pa$)

$$\text{Νόμος Raoult: } p_{\alpha} = p_{vp} * x_{\alpha}$$

p_{α} : μερική πίεση ρύπου α στο μίγμα

x_{α} : λόγος moles του ρύπου α στο νερό (mole α / mol νερού)

p_{vp} : μερική πίεση της μεμονωμένης ένωσης

Σταθερά Henry

$$P_g = H * C_L$$

P_g : μερική πίεση αερίου (atm)

C_L : συγκέντρωση χημικού στο υγρό ($mole/m^3$)

H: $atm \cdot m^3/mol$

$$H' : C_g / C_L$$

H': αδιάστατο

$$H = f(T)$$

$H = p_{vp} / S$ (σε ίδια θερμοκρασία), το p_{vp} σε atm, S mol/m^3 .

Συντελεστής διάχυσης:

Κίνηση από υψηλή σε χαμηλή συγκέντρωση, δηλαδή λόγω κλίσης συγκέντρωσης

$$J = - D (dC/dx) \text{ (Νόμος Fick's)}$$

J = ροή ($\text{mol} / \text{cm}^2 - \text{sec}$)

D = συντελεστής διάχυσης (cm^2 / sec)

C = συγκέντρωση (mol / cm^3)

x = μήκος στην κατεύθυνση κίνησης (cm)

$$D_1 = D_2 * (M_2 / M_1)^{1/2}$$

M_1, M_2 : Μοριακά βάρη ενώσεων 1 και 2 αντίστοιχα

D_1, D_2 : Συντελεστές διάχυσης ενώσεων 1 και 2 αντίστοιχα

Συντελεστές καταμερισμού

1. Συντελεστής οκτανόλης - νερού

Εκφράζει την κατανομή ενός χημικού μεταξύ δύο φάσεων

$$K_{ow} = C_o / C$$

C_o : συγκέντρωση χημικού στην οκτανόλη (mg/L)

C : συγκέντρωση χημικού στο νερό (mg/L)

Εύρος τιμών K_{ow} : 10^{-3} έως 10^7 .

Χρήση $\log K_{ow}$ με εύρος τιμών: -3 έως 7.

Υψηλές τιμές: ένδειξη λιποφιλικών ενώσεων

Χαμηλές τιμές: ένδειξη υδροφιλικών ενώσεων – χαμηλή προσρόφηση σε εδάφη – χαμηλό συντελεστή βιοσυγκέντρωσης BCF

2. Συντελεστής καταμερισμού νερού – εδάφους

$$K_p \text{ (L/kg)} = X / C$$

X : συγκέντρωση σε έδαφος ($\mu\text{g/kg}$)

C : συγκέντρωση σε νερό ($\mu\text{g/L}$)

$$K_{oc} = C_c / C$$

C_c : Προσροφημένη συγκέντρωση (μg προσροφημένα / kg οργανικού C ή ppb)

$$K_{oc} = K_p / f_{oc}$$

f_{oc} : κλάσμα οργανικού άνθρακα στο έδαφος (αδιάστατο).

3. Συντελεστής καταμερισμού ατμών – νερού

Λόγος συγκέντρωσης χημικού στην αέρια φάση προς συγκέντρωση χημικού στην υγρή φάση στην ισορροπία

Συντελεστής βιοσυγκέντρωσης (BCF)

$$\text{BCF (L/kg): } C_{\text{org}} / C$$

C_{org} : Συγκέντρωση χημικού στον οργανισμό (mg / kg)

Εξαρτάται από είδος οργανισμού (τιμές για υδατικά είδη)

$$\log \text{BCF} = c_1 + c_2 \log K_{\text{ow}}$$

$$\log \text{BCF} = c_1 - c_2 \log S$$

$$\log \text{BCF} = c_1 \log K_{\text{oc}} - c_2$$

Ρόφηση

Ροφητής – Ροφητικό υλικό (π.χ. ενεργός άνθρακας)
Προσροφημένη ένωση (χημικό που απομακρύνεται)
Διαλύτης (π.χ. νερό)

Απορρόφηση: Χημικό προσλαμβάνεται εντός του ροφητή

Προσρόφηση: Επιφανειακή ρόφηση

Κινητική αντιδράσεων

Ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης = $k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$

n βαθμού ως προς το A και m βαθμού ως προς το B.

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot f(c_A, c_B, \dots)$$

k: σταθερά συναρτήσει θερμοκρασίας
f(c_A, c_B,...): υπολογίζεται πειραματικά

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

Βαθμός αντίδρασης: $n = \alpha + \beta$

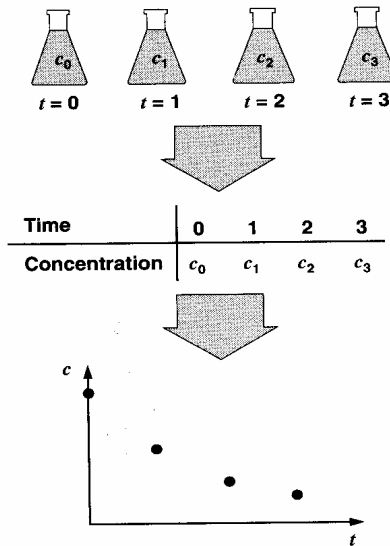
$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^n$$

Στα παραπάνω:

C : εξαρτημένη μεταβλητή

t : ανεξάρτητη μεταβλητή

Απλούστερο πείραμα περιγραφής μεταβολής ρύπου (batch πειράματα)



Κινητικές διαφόρων βαθμών

Μηδενικού βαθμού: $\frac{dc}{dt} = -k$, $k: \text{M L}^{-3} \text{T}^{-1}$

$$c = c_0 - k \cdot t$$

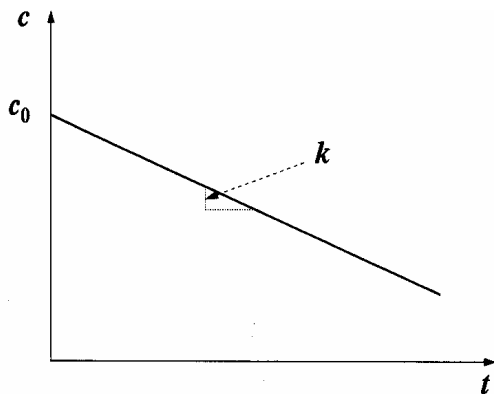
Πρώτου βαθμού: $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$, $k: \text{T}^{-1}$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

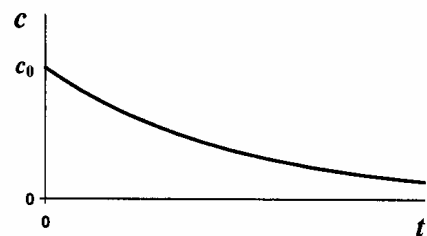
ή

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$



Μηδενικού βαθμού



Πρώτου βαθμού

Δευτέρου βαθμού: $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^2$, $k: L^3 M^{-1} T^{-1}$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t \quad \text{ή} \quad c = c_0 \cdot \frac{1}{1 + k \cdot c_0 \cdot t}$$

n βαθμού: $\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^n$

$$c = c_0 \cdot \frac{1}{\left[1 + (n-1) \cdot k \cdot c_0^{n-1} \cdot t\right]^{1/(n-1)}}$$

Εξαγωγή κινητικής αντίδρασης από πρωτογενή δεδομένα

Βαθμός αντίδρασης	Μονάδες κινητικής σταθεράς	Εξαρτημένη μεταβλητή (y)	Ανεξάρτητη μεταβλητή (x)	Συναντάει άξονα y σε (intercept)	Κλίση
Μηδενικός(n=0)	$M L^{-3} T^{-1}$	c	t	c_0	-k
Πρώτος(n=1)	T^{-1}	ln c	t	ln c_0	-k
Δεύτερος (n=2)	$L^3(MT)^{-1}$	1/c	t	1/ c_0	k
Γενικά (n≠1)	$(L^3M^{-1})^{n-1}T^{-1}$	c^{1-n}	t	c_0^{1-n}	$(n-1) \cdot k$

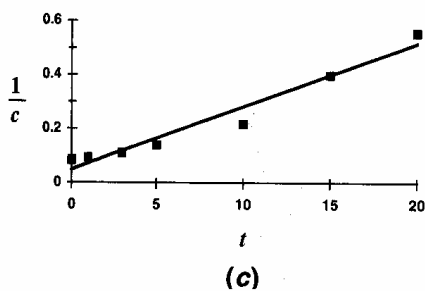
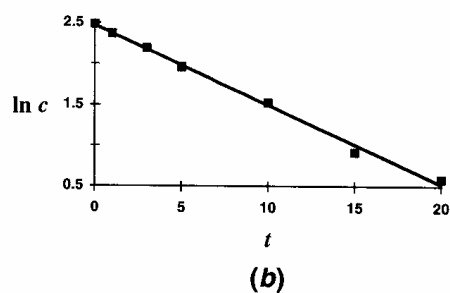
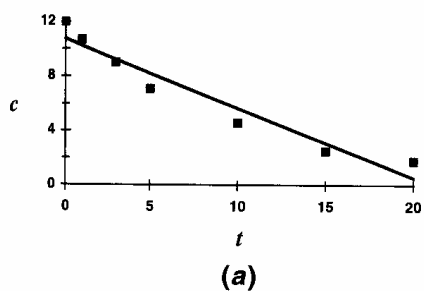


FIGURE 2.4
Plots to evaluate whether the reaction is (a) zero-order, (b) first-order, or (c) second-order.

Παράδειγμα

t (d)	0	1	3	5	10	15	20
c(mg/L)	12	10.7	9	7.1	4.6	2.5	1.8

Βρείτε το βαθμό της αντίδρασης και τις τιμές k, c₀

t	C	ln c	1/c	c ⁽¹⁻³⁾	c ⁽¹⁻⁴⁾
0	12	2,485	0,083	0,007	0,001
1	10,7	2,370	0,093	0,009	0,001
3	9	2,197	0,111	0,012	0,001
5	7,1	1,960	0,141	0,020	0,003
10	4,6	1,526	0,217	0,047	0,010
15	2,5	0,916	0,400	0,160	0,064
20	1,8	0,588	0,556	0,309	0,171
R2	0,92	0,99	0,95	0,85	0,74
Intercept	10,8	2,47	0,048	-0,03	-0,02
Slope	-0,5	-0,097	0,02	0,014	0,0075

$$k = -(-0,097) \text{ d}^{-1}$$
$$\ln c_0 = 2,47 \Rightarrow c_0 = e^{2,47} = 11.8 \text{ mg/L}$$
$$c = 11,8 \cdot e^{-0,0972 t}$$

Διαφορική μέθοδος

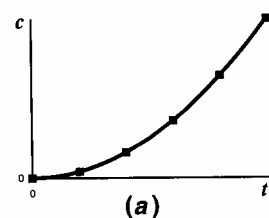
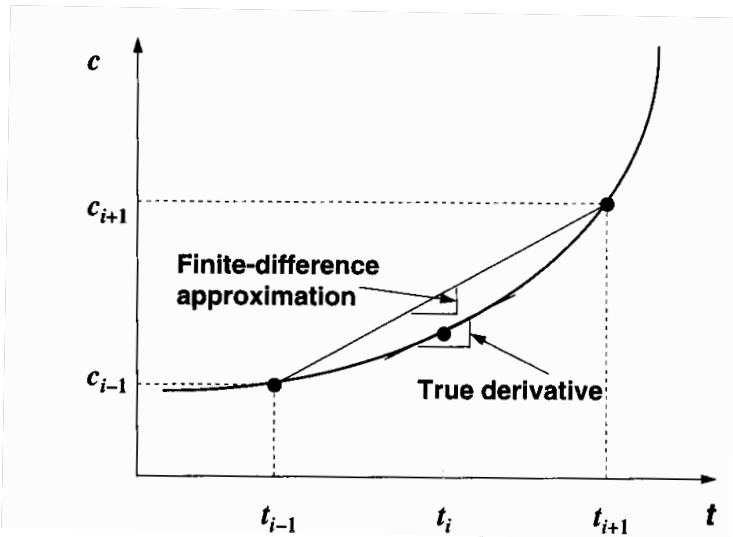
$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c^n$$

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

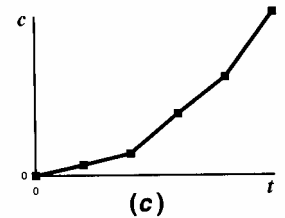
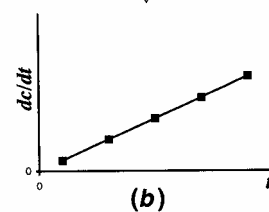
$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log(k \cdot c^n)$$

$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log k + n \cdot \log c$$

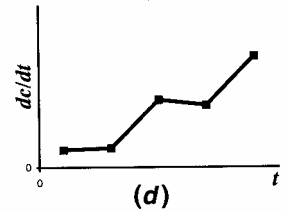
$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_{i+1} - c_{i-1}}{t_{i+1} - t_{i-1}}$$



Differentiate



Differentiate



Παράδειγμα διαφορικής μεθόδου

t (d)	c (mg L ⁻¹)	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}$ (mg L ⁻¹ d ⁻¹)	$-\frac{dc}{dt}$
0	12.0		1.25
		1.3	
1	10.7	0.85	1.1
		0.95	
3	9.0	0.72	
		0.50	
5	7.1	0.45	
		0.42	
10	4.6	0.27	
		0.14	
15	2.5	0.15	
20	1.8		

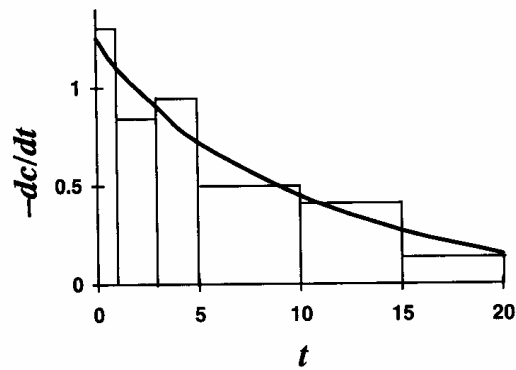
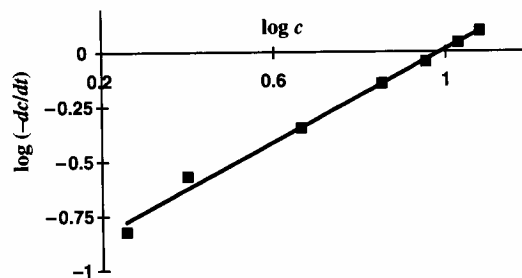


FIGURE 2.7
Equal-area differentiation.



$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = -1.049 + 1.062 \cdot \log c \Rightarrow$$

$$n=1.062, k=10^{-1.049}=0.089 \text{ d}^{-1}$$

Μέθοδος αρχικών ρυθμών

$$\log\left(-\frac{dc_0}{dt}\right) = \log k + n \cdot \log c_0$$

Μέθοδος ημίσειας ζωής

$$c(t_{50}) = 0.5 \cdot c_0$$

$$t = \frac{1}{k \cdot c_0^{n-1} \cdot (n-1)} \left[\left(\frac{c_0}{c} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

$$t_{50} = \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1)} \cdot \frac{1}{c_0^{n-1}}$$

$$\log t_{50} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot (n-1)} + (1-n) \cdot \log c_0$$

Απαιτούνται πολλά πειράματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ώστε να γίνει γράφημα $\log t_{50} - \log c_0$

Μέθοδος μεγαλύτερης ποσότητας

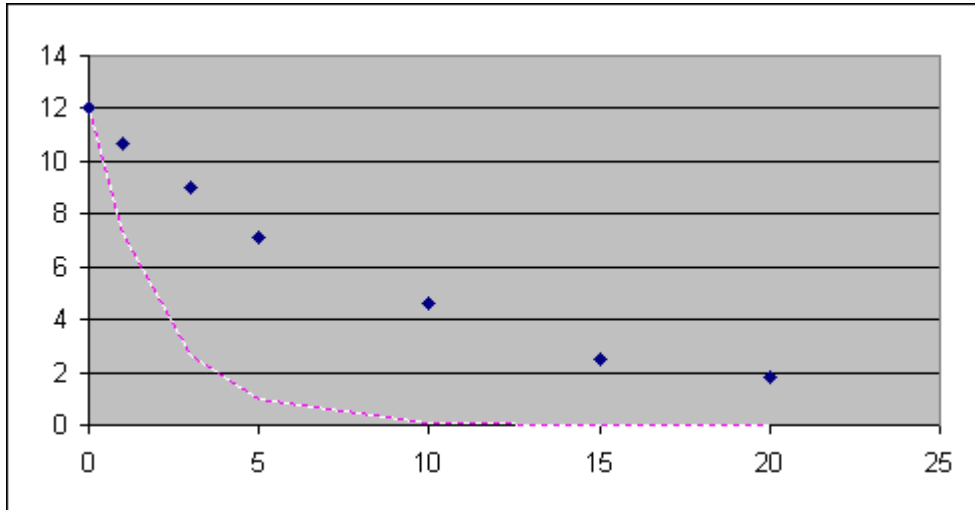
A (τοξική ένωση) + B (βακτήρια) \rightarrow παράγωγα

$$\frac{dc_a}{dt} = -k \cdot c_a \cdot c_b \Rightarrow \frac{dc_a}{dt} = -(k \cdot c_{b0}) \cdot c_a = -k_{b2} \cdot c_a$$

Ελαχιστοποίηση αθροίσματος τετραγώνων των σφαλμάτων (χρήση Solver από Excel)

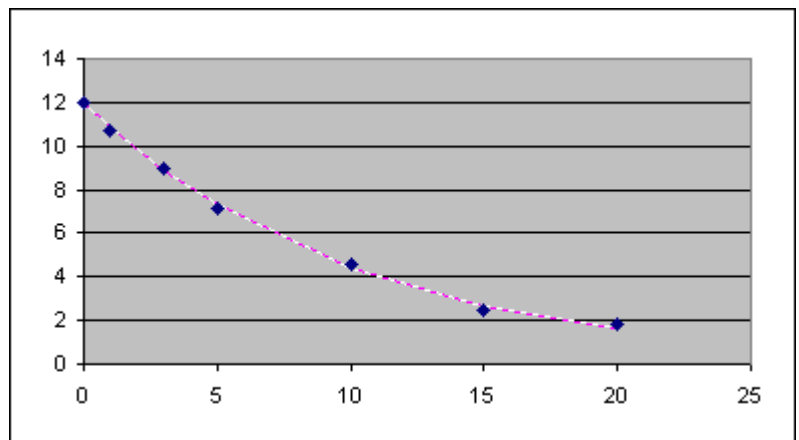
t (days)	c real	c model	(cr-cm) ²
0	12	12,0	0,0
1	10,7	7,3	11,7
3	9	2,7	40,0
5	7,1	1,0	37,4
10	4,6	0,1	20,4
15	2,5	0,0	6,2
20	1,8	0,0	3,2
			119,0 Sum

c0	12
First order	
k	c=c0 e-kt
k	0,5000 d-1



t (days)	c real	c model	(cr-cm) ²
0	12	12,0	0,0000
1	10,7	10,9	0,0258
3	9	8,9	0,0109
5	7,1	7,3	0,0348
10	4,6	4,4	0,0308
15	2,5	2,7	0,0348
20	1,8	1,6	0,0285
			0,1655 Sum

c0	12
First order	
k	c=c0 e-kt
k	0,0998 d-1



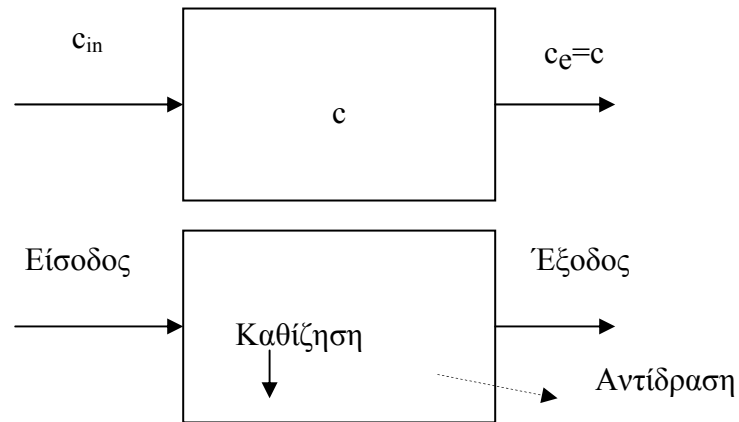
2. Ισοζύγιο μάζας

2.1. Δεξαμενή πλήρους ανάμειξης

Οι αρχές που διέπουν ένα αντιδραστήρα πλήρους ανάμειξης (CSTR) είναι:

- Συγκέντρωση c εντός του αντιδραστήρα ομοιόμορφη παντού
- Συγκέντρωση c εντός του αντιδραστήρα όμοια με συγκέντρωση εξόδου c_e ($c_e=c$)

Τέτοια συστήματα είναι παραδειγματικά οι φυσικές λίμνες, δεξαμενές αερισμού ΜΕΛ, στερεά απόβλητα σε ΧΥΤΑ



Εξίσωση ισοζυγίου μάζας

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Εισροή} - \text{Εκροή} - \text{Αντίδραση} - \text{Καθίζηση} - \boxed{\text{Εξαέρωση} - \text{Ρόφηση}}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι στην πλήρη της μορφή. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν πάντα όλες οι διεργασίες που αναφέρονται σε ένα σύστημα (π.χ. μία ένωση – όπως τα Cl^- - μπορεί να μην προσροφάται).

Συσσώρευση

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{\Delta(C \cdot V)}{\Delta t}$$

Αν σταθερό το V, τότε:

$$\text{Συσσώρευση} = \frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{\Delta(C \cdot V)}{\Delta t} = \frac{V \cdot \Delta C}{\Delta t} = V \cdot \frac{dC}{dt} \quad (\text{M T}^{-1})$$

Αν δεν υπάρχει συσσώρευση (σταθερές συνθήκες), τότε:

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad (\text{σημαντική παραδοχή})$$

Εισροή (φόρτιση)

$$W_{(t)} = Q \cdot c_{in} \quad (\text{M T}^{-1})$$

Εκροή

$$Q \cdot c_e = Q \cdot c \quad (\text{M T}^{-1})$$

Αντίδραση

$$k \cdot M = k \cdot C \cdot V \quad (\text{M T}^{-1})$$

Καθίζηση

$$u \cdot A_s \cdot C = k_s \cdot V \cdot C \quad (\text{M T}^{-1})$$

$$k_s = u/H \quad (\text{T}^{-1})$$

Συνολικό ισοζύγιο

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = W(t) - Q \cdot C - k \cdot V \cdot C - u \cdot A_s \cdot C$$

C: εξαρτημένη μεταβλητή

t: ανεξάρτητη μεταβλητή

Όταν έχουμε σταθερές συνθήκες, τότε :

$$\text{Συσσωρευση} = 0, \text{ άρα } \frac{dC}{dt} = 0$$

που τελικά οδηγεί στις εξισώσεις:

$$c = \frac{W}{Q + k \cdot V + u \cdot A_s}$$

$$a = Q + k \cdot V + u \cdot A_s$$

Γενικώς, τα βήματα ενός ισοζυγίου μάζας είναι:

1. Διάγραμμα ροής
2. Εξίσωση για κάθε ροή (για κάθε βέλος)
3. Λύση (αναλυτική ή αριθμητική)
4. Έλεγχος αποτελεσμάτων

2.2. Μοίρα (fate) και κατανομή (distribution) ενός χημικού σε μία λίμνη (environmental partitioning)

Ένα χημικό που εισέρχεται σε μία λίμνη μπορεί να καταμεριστεί στο έδαφος, στο νερό, στον αέρα καθώς και στο βιοτικό τμήμα της λίμνης. Συνήθως θέλουμε να δούμε τι συμβαίνει στα πλαίσια ενός περιβαλλοντικού ελέγχου. Σε κατάσταση ισορροπίας, ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις:

Αέρας – Νερό: $C_a = C_w H$ (νόμος Henry)

Έδαφος – Νερό: $C_s = C_w K_p$

Βιοτικοί οργ.-νερό: $C_b = C_w BCF$

C_a : συγκέντρωση χημικού στον αέρα (μάζα / όγκο)

C_w : συγκέντρωση χημικού στο νερό (μάζα / όγκο)

C_s : συγκέντρωση χημικού στο στερεό (μάζα / μάζα)

C_b : συγκέντρωση χημικού σε βιοτικούς οργανισμούς (μάζα / μάζα)

H: σταθερά νόμου Henry (αδιάστατο)

K_p : σταθερά καταμερισμού εδάφους – νερού (όγκος / μάζα). K_d υπολογίζεται από τον συντελεστή συγγένειας οκτανόλης- νερού και το ποσοστό οργανικού άνθρακα του στερεού υλικού.

BCF: συντελεστής βιοαποθήκευσης (όγκος / μάζα)

Οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν για ένα σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία. Μέχρι να φτάσει ένα σύστημα σε ισορροπία απαιτείται κάποιος χρόνος. Ας δούμε το παρακάτω παράδειγμα για σταθερές συνθήκες, που αφορά στο πυρένιο, το οποίο εμφανίζεται σε ένα οικοσύστημα εδάφους-νερού-αέρα. Θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί η ισορροπία. Οι ιδιότητες του πυρενίου είναι:

M.B. = 202 g/mol, Σημείο τήξης: 149°C, Σημείο βρασμού: 360°C, $\log(K_{ow})=5.32$,
 Διαλυτότητα στο νερό: $S=8.91 \times 10^{-7}$ mol/L ή 0,180 mg/L, Πίεση ατμών: $V_p=4.253 \times 10^{-11}$
 atm = 3.232×10^{-8} mm-Hg.

Καταρχάς θα πρέπει να υπολογιστούν οι σταθερές K_d , H, K_b .

Υπολογισμός σταθεράς συγγένειας εδάφους / νερού (K_d).

K_p = Συγκ. σε έδαφος (mg/kg) : Συγκέντρωση σε νερό (mg/L)

$$K_p = (K_{oc}) * (f_{oc})$$

K_{oc} είναι σταθερά ρόφησης του εδάφους. Εμπειρικά γραμμικά μοντέλα του τύπου $\log(K_{oc}) = a \log(K_{ow}) + b$, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του K_{oc} . Η παραπάνω εξίσωση απλά σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής οκτανόλης νερού, τόσο μεγαλύτερη και η τροποποιημένη μορφή του συντελεστή ρόφησης K_{oc} , δηλαδή τόσο περισσότερο προσροφάται μία ένωση από ένα οργανικό υλικό (π.χ. έδαφος). Τελικά υπολογίζεται ότι:

$$\log(K_{oc}) = 4.45 \text{ και } K_{oc} = 28184$$

Η παραπάνω σταθερά αφορά στον οργανικό άνθρακα του εδάφους. Θεωρώντας ότι 3% είναι ο οργανικός άνθρακας του εδάφους τότε:

$$K_d = 3\% * 28184 = 846 \text{ (mg/kg εδάφους) / (mg/L νερού) = 846 L/kg}$$

Υπολογισμός σταθεράς καταμερισμού αέρα / νερού (σταθερά Henry, H).

Αν η σταθερά Henry δεν έχει μετρηθεί για ένα χημικό τότε μπορεί να υπολογιστεί βάσει της παρακάτω σχέσης:

$$H = 16.04 * (V_p * MB) / (T * S)$$

Η πίεση ατμών πρέπει να είναι σε mm Hg, MB σε g/mole, S σε mg/L και T σε °K.
 Τελικά:

$$H = 16.04 * (3.232 * 10^{-8}) * (202) / (0.180 * 293) = 1.99 * 10^{-6} \text{ atm} * \text{m}^3 / \text{mol}$$

Προσοχή: οι μονάδες εδώ είναι atm * m³ / mol

Υπολογισμός της σταθεράς καταμερισμού βιοτικών οργανισμών / νερού, BCF

Η σταθερά καταμερισμού βιοτικών οργανισμών (biota) με νερό εξαρτάται από τις προσροφητικές ικανότητες του χημικού. Όσο περισσότερο προσροφάται σε οργανικό κλάσμα, τόσο περισσότερο λιποφιλική είναι (άρα λιγότερο υδατοδιαλυτή) και τόσο περισσότερο απορροφάται από τους βιοτικούς οργανισμούς του νερού. Το παρακάτω εμπειρικό μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί το οποίο είναι:

$$\log(\text{BCF}) = \log(K_{ow}) - 1.32 \Rightarrow \log(\text{BCF}) = 5.32 - 1.32 = 4.00$$
$$\text{BCF} = 10000 \text{ (mg/kg β.ο.)} / \text{(mg/L)}$$

Ισοζύγιο μάζας

Οι πολλαπλοί συντελεστές συγγένειας που υπολογίστηκαν παραπάνω θα χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των συγκεντρώσεων και στη συνέχεια της μάζας του χημικού στην κάθε φάση. Οι όγκοι των τεσσάρων φάσεων είναι: $6 \times 10^9 \text{ m}^3$ αέρας, 10^7 m^3 νερό, 100000 m^3 έδαφος (πυκνότητα 1300 kg/m^3) και 600000 kg β.ο. (πυκνότητα 1 kg/m^3).

$$\text{Νερό} = C_w$$

$$\text{Αέρια φάση} = C_a \text{ (mg/L)} = H * C_w = (1.99 \times 10^{-6}) * C_w$$

$$\text{Εδαφική φάση} = C_s \text{ (mg/kg εδάφους)} = K_p * C_w = 845 * C_w$$

$$\text{Βιοτική φάση} = C_b \text{ (mg/kg β.ο.)} = \text{BCF} * C_w = 10000 * C_w$$

Η μάζα του πυρενίου στην κάθε φάση προκύπτει προφανώς από το γινόμενο της συκέντρωσής του στην κάθε φάση και τον αντίστοιχο όγκο της φάσης. Τελικά:

$$\text{Αέρια φάση: } 1.99 \times 10^{-6} \text{ mg/L} * 6 \times 10^9 \text{ m}^3 * 1000 \text{ L/m}^3 * 10^{-6} \text{ kg/mg} * C_w = 12 C_w \text{ (kg)}$$

$$\text{Υδατική φάση: } 1.00 \text{ mg/L} * (10^7 \text{ m}^3) * (1000 \text{ L/m}^3) * (10^{-6} \text{ kg/mg}) * C_w = 10000 C_w \text{ (kg)}$$

$$\text{Εδαφ. φάση: } 845 \text{ mg/kg} * (10^5 \text{ m}^3) * (1300 \text{ kg/m}^3) * (10^{-6} \text{ kg/mg}) * C_w = 109915 C_w \text{ (kg)}$$

$$\text{Βιοτ.οργαν.: } 10000 \text{ mg/kg} * (600000 \text{ kg β.ο.}) * 10^{-6} \text{ kg/mg} = 6000 C_w \text{ (kg)}$$

Ανάλογα λοιπόν με την συκέντρωση του χημικού στο νερό (C_w) μπορούμε να βρούμε την κατανομή του στο οικοσύστημα. Για την απλούστερη περίπτωση που $C_w = 1 \text{ mg/L}$, τότε έχουμε: $12 + 10000 + 109915 + 6000 = 125927 \text{ kg}$. Η κατανομή της μάζας του ρύπου στο οικοσύστημα είναι λοιπόν:

Αέρας	0,01%
Νερό	8%
Ίζημα σε πυθμένα λίμνης	87%
Βιοτ.οργ.	5%

Βλέπουμε λοιπόν ότι ο ρύπος, στην περίπτωση αυτή, βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό του στο έδαφος. Τυχόν περιβαλλοντική διαχείριση για την απομάκρυνση του ρύπου από το οικοσύστημα πρέπει να επικεντρωθεί στην απομάκρυνση των ιζημάτων και στην ελεγχόμενη διάθεσή/επεξεργασία τους.

Για την γενικότερη περίπτωση που μία μάζα M χημικού διατίθεται σε ένα οικοσύστημα, ισχύει:

$$M = (12 + 10000 + 109915 + 6000) C_w - (\text{διαφυγές λόγω χημικών αντιδράσεων})$$

Μπορούμε να λύσουμε ως προς C_w και στη συνέχεια να υπολογίσουμε τη μάζα του χημικού σε κάθε «διαμέρισμα» (έδαφος, νερό, αέρας, β.ο.).

2.3. Παραδείγματα ισοζυγίου μάζας

Παράδειγμα ισοζυγίου μάζας σε λίμνη

Όγκος = $50,000 \text{ m}^3$, Μέσο βάθος = 2 m ,

Παροχή εισόδου / εξόδου = $7500 \text{ m}^3/\text{d}$

Θερμοκρασία = 25°C

Εισροές ρύπου από: απορροή εργοστασίου 50 kg/d^{-1} , εισροή από ατμόσφαιρα: $0,6 \text{ g/m}^2/\text{d}$, εισροή ρέματος λίμνης: 10 mg/L . Ρυθμός αποικοδόμησης ρύπου: $0,25 \text{ d}^{-1}$ στους 20°C ($\theta=1.05$).

$$k = 0,25 * \theta^{25-20} = 0,319 \text{ d}^{-1}$$

$$\alpha = Q + k \cdot V + 0 = 7500 + 0,319 \cdot (50000) = 23454 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$\text{Εισροή από ατμόσφαιρα: } J \cdot A_s = 0,6 \cdot (50000/2) = 15000 \text{ g/d}$$

$$\text{Εισροή από ρέμα: } Q C_{in} = 7500 * 10 = 75000 \text{ g/d}$$

$$\text{Συνολική εισροή: } 50000 + 15000 + 75000 = 140000 \text{ g/d}$$

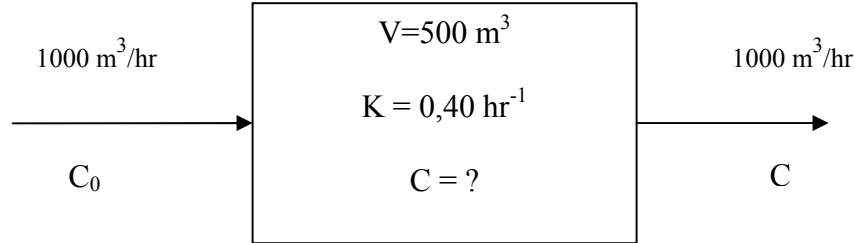
$$\text{Συγκέντρωση } c = (1/\alpha) \cdot W = (1/23454) \cdot 140000 = 5,97 \text{ mg/L} = 6 \text{ mg/L}$$

$$\text{Εκροή: } Q \cdot c = 7500 \cdot 5,97 = 44769 \text{ g/d} = 45 \text{ kg/d}$$

$$\text{Αντίδραση: } k \cdot V \cdot C = 0,319 \cdot 50000 \cdot 5,97 = 95231 \text{ g/d} = 95 \text{ kg/d}$$

Παράδειγμα ισοζυγίου μάζας σε bar

Μπαρ συνολικού όγκου 500 m^3 με 50 καπνιστές. Κάπνισμα 2 τσιγ. / hr. Παραγωγή HCHO 1,4 mg HCHO ανά τσιγάρο. Η φορμαλδεΐδη οξειδώνεται προς CO_2 με κινητική πρώτου βαθμού και εξαφανίζεται με ρυθμό 40% ανά ώρα περίπου. Ποιά είναι η συγκέντρωση σε σταθερή κατάσταση στο bar. Να συγκριθεί η συγκέντρωση αυτή με το όριο των 0,05 ppm. Θερμοκρασία bar 25°C .



Συσσώρευση = Εισροή – Εκροή – Αντίδραση

$$V \cdot dC/dt = Q \cdot C_0 - Q \cdot C - k \cdot C \cdot V + S$$

Σε σταθερές συνθήκες: συσσώρευση = 0, συνεπώς:

$$\text{Εισροή} = 50 \text{ καπν.} \cdot 2 \text{ τσιγ./hr} \cdot 1,4 \text{ mg/τσιγ} = \mathbf{140 \text{ mg/hr}}$$

$$\text{Εκροή} = 1000 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot C \text{ (mg/m}^3\text{)} = \mathbf{1000 \cdot C \text{ mg/hr}}$$

$$\begin{aligned} \text{Αντίδραση (ρυθμός αποδόμησης)} &= k \cdot M = k \cdot C \cdot V = \\ &0,40 \text{ hr}^{-1} \cdot C \text{ mg/m}^3 \cdot 500 \text{ m}^3 = \mathbf{200 \cdot C \text{ mg/hr}} \end{aligned}$$

$$\mathbf{140 = 1200 \cdot C}$$

$$\mathbf{C = 140 / 1200 = 0,117 \text{ mg/m}^3}$$

$$\mathbf{C \text{ (mg/m}^3\text{)} \cdot 24465 \text{ mL/mole} : 30000 \text{ mg/mole} =}$$

$$\mathbf{0,095 \text{ ml/m}^3 = 0,095 \text{ ml}/10^6 \text{ ml} = \mathbf{0,095 \text{ ppm}}$$

Σε περίπτωση που επιθυμούμε να βρούμε τη συγκέντρωση C προτού φθάσουμε σε σταθερές συνθήκες, τότε:

$$V \cdot dC/dt = Q \cdot C_0 - Q \cdot C - K \cdot C \cdot V$$

$$V \cdot dC/dt = S - Q \cdot C - K \cdot C \cdot V$$

$$\text{Όταν } dC/dt = 0 \Rightarrow C_\infty = \frac{S}{Q + K \cdot V}$$

$$dC/dt = -(k + Q/V) \cdot (C - S/[Q + K \cdot V])$$

$$dC/dt = -(k + Q/V) \cdot (C - C_\infty)$$

$$\begin{aligned}
&\text{με } y = C - C_{\infty} \\
&dy/dt = dC/dt \\
&dy/dt = -(k+Q/V) \cdot y \\
&y = y_0 \cdot e^{-(k+Q/V) \cdot t} \\
&y_0 = C_0 - C_{\infty} \\
&C - C_{\infty} = (C_0 - C_{\infty}) \cdot e^{-(k+Q/V) \cdot t} \\
&C(t) = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \cdot e^{-(k+Q/V) \cdot t}
\end{aligned}$$

Η παραπάνω είναι μία αναλυτική (ή αλγεβρική) λύση, που βασίστηκε στην αντικατάσταση του y με $C - C_{\infty}$. Η λύση λαμβάνει υπόψη της και την αρχική συγκέντρωση C_0 . Βασίζεται σε μονάδες συγκέντρωσης, αφού θεωρείται ότι ο όγκος V είναι σταθερός. Μπορεί όμως να λυθεί και βασιζόμενη σε μονάδες μάζας M .

Παράδειγμα στερεών αποβλήτων

Σε χωματερή εισέρχονται ημερήσια 30 t απορριμμάτων. Η υγρασία τους είναι 40% και το ποσοστό του άνθρακα είναι το 50% των πτητικών στερεών. Τα πτητικά στερεά είναι το 60% του ξηρού βάρους των απορριμμάτων. Αρχικά η χωματερή δεν έχει καθόλου απορρίμματα. Έξοδο του άνθρακα από το σύστημα έχουμε μόνο μέσω αεριοποίησης προς βιοαέριο και μέσω των εκχυλισμάτων τα οποία συλλέγονται στον πυθμένα και απομακρύνονται από το χώρο του ΧΥΤΑ. Ο χρόνος ζωής της χωματερής είναι 30 έτη. Περιγράψτε με εξισώσεις το σύστημα. Θεωρήστε κινητικές πρώτου βαθμού. Ρυθμός μετατροπής στερεού άνθρακα σε αέριο 5% ανά ημέρα και ρυθμός απομάκρυνσης στερεού άνθρακα μέσω εκχυλισμάτων με ρυθμό επίσης 5% ανά ημέρα.

Ο ημερήσιος ρυθμός απομάκρυνσης του C (ορίζεται ως M) είναι συνολικά 10%, άρα $k = 0,10 \text{ d}^{-1}$

Το ισοζύγιο μάζας για τον C (εντός του ΧΥΤΑ σε tonnes) είναι:

$$\frac{dM}{dt} = \text{Input} - \text{Conversion}$$

$$\frac{dM}{dt} = M_{in} - k_g \cdot M - k_l \cdot M$$

$$\frac{dM}{dt} = M_{in} - (k_g + k_l) \cdot M$$

$$\frac{dM}{dt} = M_{in} - k \cdot M$$

k_g : ρυθμός μετατροπής άνθρακα σε αέριο (d^{-1})

k_l : ρυθμός μετατροπής άνθρακα σε εκχυλίσματα (d^{-1})

k : $k_g + k_l$ (d^{-1})

M_{in} : ο άνθρακας που εισέρχεται στον ΧΥΤΑ και είναι $30 \text{ t} * 60\% * 60\% * 50\% = 5,4 \text{ t C} / \text{d}$

M : η μάζα του άνθρακα στο σύστημα (tonnes)

Η αναλυτική λύση του παραπάνω συστήματος περιγράφεται στη συνέχεια:

Σε άπειρο χρόνο θεωρούμε ότι φτάνουμε σε σταθερές συνθήκες, άρα $dM/dt=0$, αφού πλέον δεν θα μεταβάλλεται η μάζα M στον ΧΥΤΑ. Αυτή είναι μία θεωρητική τιμή που σε άπειρο χρόνο θα προσεγγιστεί. Έχω λοιπόν:

$$dM/dt = 0 \Rightarrow M_{in} - k \cdot M = 0 \Rightarrow M_{in} = k \cdot M_{\infty}$$

$M_{\infty} = M_{in} / k$, ποσότητα απορριμμάτων εντός του ΧΥΤΑ σε σταθερές συνθήκες

$$\frac{dM}{dt} = M_{in} - k \cdot M$$

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot M_{\infty} - k \cdot M$$

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot (M_{\infty} - M)$$

Θέτω $y = M_{\infty} - M$ και επειδή M_{∞} σταθερό έχω $\frac{dy}{dt} = -\frac{dM}{dt}$

$$\frac{dy}{dt} = -k \cdot y$$

$$y = y_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$y_0 = M_{\infty} - M_0$$

$$M_{\infty} - M = (M_{\infty} - M_0) \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$M = M_{\infty} - (M_{\infty} - M_0) \cdot e^{-k \cdot t}$$

Με M_0 να είναι η αρχική τιμή της μάζας του απορριμματικού άνθρακα στο ΧΥΤΑ όταν αρχίσει η εισροή των απορριμμάτων, που είναι ίσο με 0.

$$\text{Μετά τα 30 έτη έχω: } \frac{dM}{dt} = -\text{Conversion} = -k \cdot M$$

Που λύνεται πολύ απλά αναλυτικά με: $M=M_0 \cdot e^{-k \cdot (t-30)}$. Προσοχή όμως εδώ, αφού M_0 πρέπει να είναι η μάζα των απορριμμάτων στα 30 έτη. Δηλαδή, μετά τα 30 έτη:

$M= M_{30} \cdot e^{-k \cdot (t-30)}$ με M_{30} να είναι η μάζα των απορριμμάτων στο ΧΥΤΑ στο 30^ο έτος.

3. Συνήθειες αριθμητικές λύσεις Κανονικών Διαφορικών Εξισώσεων

Οι αριθμητικές λύσεις των κανονικών διαφορικών εξισώσεων (ΚΔΕ) χρησιμοποιούνται όταν δεν είναι δυνατή (ή εύκολη) η εξαγωγή αναλυτικών λύσεων των υπό μελέτη διαφορικών εξισώσεων. Κλασσικές αριθμητικές μέθοδοι, που μπορούν να αναπτυχθούν σε κάποιο Excel ή με χρήση απλών γλωσσών προγραμματισμού όπως Fortran ή Basic, περιγράφονται στη συνέχεια.

3.1. Μέθοδος Euler

Αυτή είναι η πλέον απλή και στοιχειώδης αριθμητική λύση ΚΔΕ. Για μία ΚΔΕ $dy/dx=f(x,y)$, η τεχνική Euler βασίζεται στο ότι εκτίμηση της κλίσης dy/dx γίνεται για το κάθε σημείο x,y ξεχωριστά και ότι αυτή η κλίση ισχύει για την νέα τιμή y_{i+1} επί κάποιου διαστήματος h . Δηλαδή, για την περίπτωση $dy/dx = f(x,y)$, το h είναι το διάστημα x_{i+1} έως x_i . Δηλαδή:

$$\begin{aligned} \text{Νέα τιμή} &= \text{Παλαιά τιμή} + \text{κλίση} * \text{βήμα} \\ &\quad \text{ή} \\ y_{i+1} &= y_i + \varphi * h \end{aligned}$$

με h το βήμα από το x_i στο x_{i+1} και φ την κλίση στο σημείο y_i, x_i που είναι τελικά η $\varphi = f(x,y) = dy/dx$.

Έστω ότι έχουμε $f(x,t) = dx/dt = k * x$. Η τεχνική Euler βασίζεται στο ότι η κλίση dx/dt προσδιορίζεται από τις τιμές x_{i+1} και x_i και τις αντίστοιχες τιμές t_{i+1} και t_i . Στην περίπτωση εδώ, $h = \Delta t$. Συνεπώς, η λύση της παραπάνω εξίσωσης είναι:

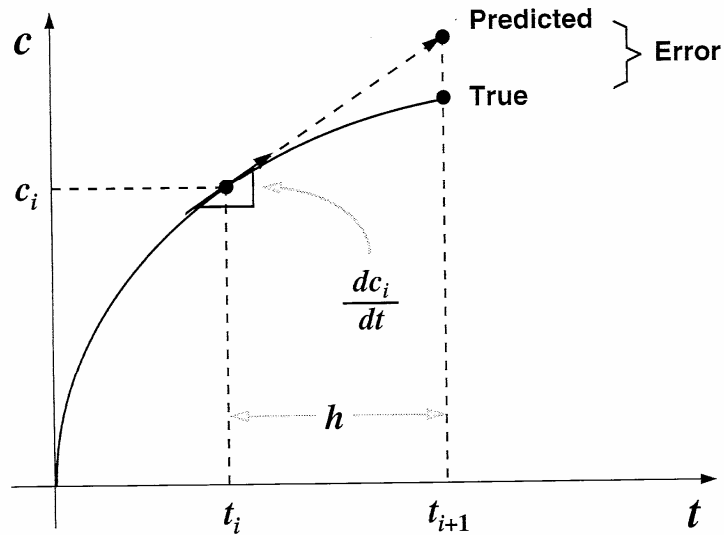
$$dx/dt = \Delta x / \Delta t = k * x \Rightarrow x_{i+1} - x_i = \Delta t * k * x$$

Στα παραπάνω θέλει προσοχή στην κατανόηση του ποια είναι η τιμή x . Η τιμή x είναι η τιμή x_i , και συνεπώς η εξίσωση λύνεται ως προς x_{i+1} βάσει του:

$$x_{i+1} = x_i + \Delta t * k * x_i \quad \text{ή}$$

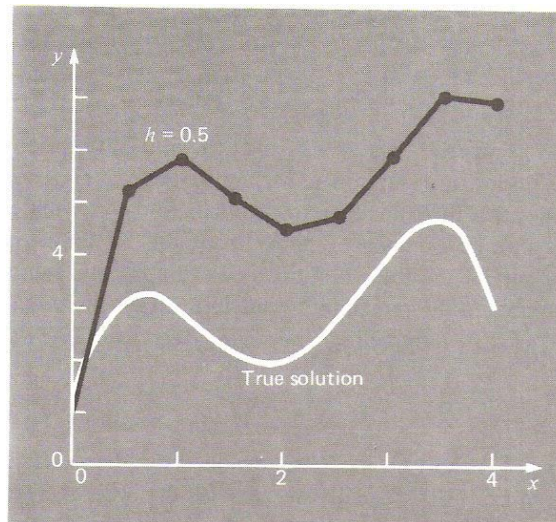
$$x_{i+1} = x_i + h * f(x_i, t_i)$$

Η τεχνική Euler είναι πολύ ευαίσθητη στο βήμα h . Όσο μικρότερο το βήμα, τόσο η λύση προσεγγίζει την αναλυτική (ή πραγματική λύση). Γενικά, η μέθοδος Euler, σε σχέση με άλλες αριθμητικές λύσεις, απέχει περισσότερο από την αναλυτική (πραγματική) λύση. Η γραφική απεικόνιση της Euler φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Γραφική απεικόνιση της μεθόδου Euler. Η κλίση που υπολογίζεται για το σημείο c_i, t_i θεωρείται ότι ισχύει και για το σημείο c_{i+1}, t_{i+1} . Βάσει αυτής της κλίσης και του διαστήματος h ($t_{i+1} - t_i$) λοιπόν υπολογίζεται το c_{i+1} .

Η αλγεβρική τιμή του c_{i+1} διαφέρει προφανώς από την αναλυτική λύση. Η διαφορά αυτή είναι το σχετικό σφάλμα (error). Η διαφοροποίηση μεταξύ της αλγεβρικής λύσης βάσει Euler και της αναλυτικής λύσης για μία υποθετική ΚΔΕ φαίνεται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2. Διαφορά μεταξύ της πραγματικής (αναλυτικής) λύσης και της αριθμητικής λύσης βάσει της Euler με βήμα $h = 0,5$. Αν το βήμα ήταν μικρότερο, η αριθμητική λύση θα προσέγγιζε περισσότερο την πραγματική λύση.

3.2 Μέθοδος Heun

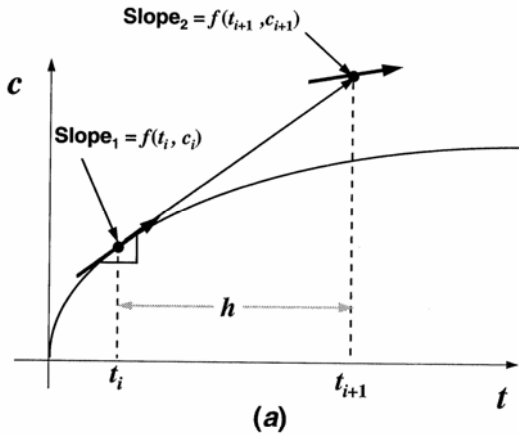
Η μέθοδος Heun βασίζεται, σε αντίθεση με την Euler, στο ότι η κλίση υπολογίζεται ξεχωριστά για το σημείο x_i και το σημείο x_{i+1} . Στη συνέχεια λαμβάνεται η μέση τιμή των 2 αυτών κλίσεων, που χρησιμοποιείται για τον τελικό υπολογισμό της τιμής y_{i+1} . Βέβαια, η τιμή y_{i+1} υπολογίζεται πρώτα συναρτήσει της y_i και αποτελεί μία προσωρινή εκτίμηση της y_{i+1} , που συμβολίζεται y_{i+1}^0 (predictor). Σε κάθε περίπτωση, η τεχνική υπολογίζει ακριβέστερα, σε σχέση με την Euler, την πραγματική τιμή. Ισχύουν λοιπόν οι σχέσεις:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_1 = \frac{dy_i}{dx_i} = f(x_i, y_i) \Rightarrow y_{i+1}^0 = y_i + f(x_i, y_i) * h \text{ (η πρώτη εκτίμηση της } y_{i+1}^0 \text{)}$$

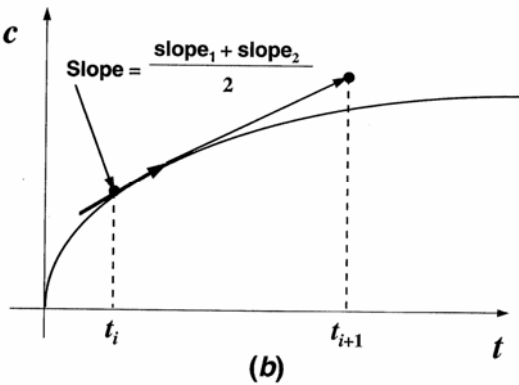
Στην κανονική Euler, θα σταματούσαμε εδώ. Στη Heun όμως συνεχίζουμε. Η εκτίμηση της τιμής y στο $i+1$, δηλ. η y_{i+1}^0 είναι μία ενδιάμεση εκτίμηση. Η παραπάνω εξίσωση συνεπώς λέγεται «εξίσωση πρόβλεψης», διότι μας δίνει μία ενδιάμεση πρόβλεψη της y_{i+1} που βοηθάει μόνο στην εκτίμηση μίας άλλης κλίσης στο τέλος του διαστήματος h , δηλαδή στην τιμή y_{i+1}^0 . Η κλίση αυτή είναι η $(dy/dx)_2 = dy_{i+1} / dx_{i+1} = f(x_{i+1}, y_{i+1}^0)$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η μέση κλίση $(dy/dx)_{aver}$, η οποία είναι:

$$(dy/dx)_{aver} = [\text{κλίση}_i + \text{κλίση}_{i+1}] : 2 = [f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^0)] : 2$$



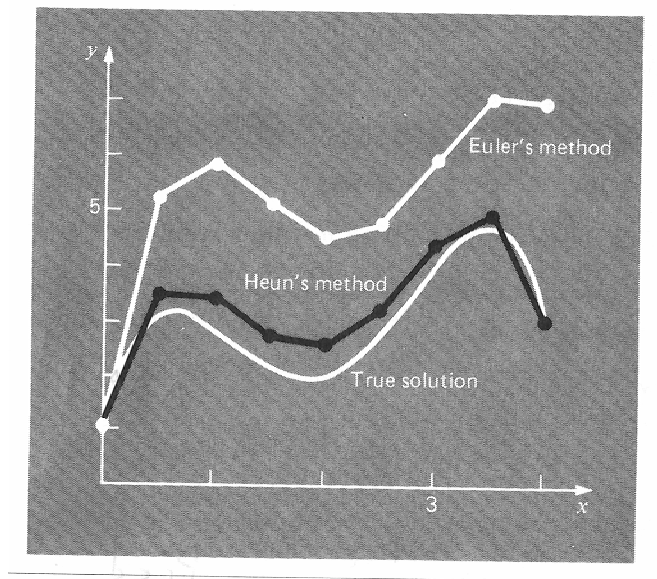
Σχήμα 3.3. Η μέθοδος Heun βασίζεται στον υπολογισμό 2 κλίσεων και τελικά στον υπολογισμό της μέσης τιμής των κλίσεων αυτών. Από τη μέση τιμή υπολογίζεται τελικά η τιμή c_{i+1} , που αντιστοιχεί στο χρόνο t_{i+1} .



Η μέση κλίση χρησιμοποιείται τελικά για την εκτίμηση της τελικής τιμής y_{i+1} . Η τελική εξίσωση ονομάζεται «εξίσωση διόρθωσης».

$$y_{i+1} = y_i + \frac{f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^0)}{2} \cdot h$$

Το σχήμα στη συνέχεια δείχνει τη σύγκριση της Heun με την Euler και την πραγματική αναλυτική λύση μίας διαφορικής εξίσωσης χρησιμοποιώντας το ίδιο βήμα h . Προφανώς η Heun πλησιάζει την πραγματική λύση καλύτερα σε σχέση με την Euler.



Σχήμα 3.5 Σύγκριση μεταξύ αριθμητικής μεθόδου Euler, Heun και αναλυτικής λύσης μίας ΚΔΕ. Η μέθοδος Heun βρίσκεται πλησιέστερα στην αναλυτική λύση.

3.3 Τροποποιημένη μέθοδος Euler.

Η τεχνική ονομάζεται επίσης τεχνική των βελτιωμένων πολυγώνων και βασίζεται στο ότι εκτιμάται η κλίση όχι στην αρχή του διαστήματος h αλλά στο ενδιάμεσο. Η εκτίμηση της κλίσης αυτής μετά χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τιμής y_{i+1} . Συνεπώς:

$$\begin{aligned} y_{i+1/2} &= y_i + f(x_i, y_i) \cdot (h/2) \\ dy_{i+1/2} / dx_{i+1/2} &= f(x_{i+1/2}, y_{i+1/2}) \\ y_{i+1} &= y_i + f(x_{i+1/2}, y_{i+1/2}) \cdot h \end{aligned}$$

Η τεχνική των πολυγώνων είναι ανώτερη της τεχνικής Euler διότι χρησιμοποιεί την υπολογισμένη κλίση στο μέσο του διαστήματος h και όχι στην αρχή του διαστήματος, όπως κάνει η κλασσική Euler.

3.4. Μέθοδοι Runge-Kutta

Οι τεχνικές Runge-Kutta βασίζονται στη γενική εξίσωση:

$$y_{i+1} = y_i + \varphi(x_i, y_i, h) * h$$

Η τιμή $\varphi(x_i, y_i, h)$ θεωρείται μία αντιπροσωπευτική κλίση του διαστήματος h . Η συνάρτηση αυτή μπορεί να γραφεί με τη γενική μορφή:

$$\varphi = a_1 k_1 + a_2 k_2 + \dots + a_n k_n$$

όπου a είναι σταθερές και οι τιμές k είναι:

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

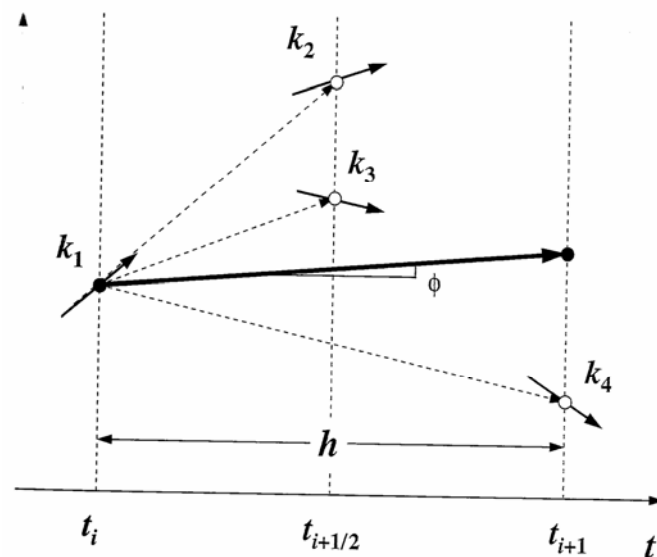
$$k_2 = f(x_i + p_1 h, y_i + q_{11} k_1 h)$$

$$k_3 = f(x_i + p_2 h, y_i + q_{21} k_1 h + q_{22} k_2 h)$$

...

$$k_n = f(x_i + p_{n-1} h, y_i + q_{n-1,1} k_1 h + q_{n-1,2} k_2 h + \dots + q_{n-1,n-1} k_{n-1} h)$$

Παρατηρείται ότι στο k_2 εμφανίζεται η k_1 , στον υπολογισμό του k_3 εμφανίζεται η k_2 κ.λ.π. Ανάλογα λοιπόν, αν έχουμε χρήση μέχρι τη σταθερά k_2 , τότε μιλάμε για μέθοδο Runge-Kutta 2^{ου} βαθμού, αν έχουμε έως και σταθερά k_3 Runge-Kutta 3^{ου} βαθμού κ.λ.π.



Σχήμα 3.6 Τιμές των κλίσεων k_1 έως k_4 όπως υπολογίζονται από την 4^{ου} βαθμού Runge-Kutta

Η μέθοδος βασίζεται στη λογική της σειράς Taylor, που μπορεί να μελετηθεί σε άλλα σχετικά βιβλία (βλέπε Numerical Methods for Engineers, 2nd ed., pp.81-90).

2^{ov} βαθμού Runge-Kutta

Η εξίσωση είναι:

$$y_{i+1} = y_i + (a_1 \cdot k_1 + a_2 \cdot k_2) \cdot h$$

με

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + p_1 \cdot h, y_i + q_{11} \cdot k_1 \cdot h)$$

Βάσει του παραπάνω, πρέπει να καθοριστούν τιμές για τις σταθερές a_1 , a_2 , p_1 , q_{11} . Αποδεικνύεται (και η απόδειξη υπάρχει στο βιβλίο “Numerical Methods for Engineers, 2nd ed., pp. 598, 1988, McGraw Hill) ότι για τις σταθερές πρέπει να ισχύουν οι παρακάτω ισότητες:

$$a_1 + a_2 = 1$$

$$a_2 \cdot p_1 = \frac{1}{2}$$

$$a_2 \cdot q_{11} = \frac{1}{2}$$

Υπάρχουν λοιπόν 3 εξισώσεις με 4 αγνώστους. Συνεπώς, δεν υπάρχει συγκεκριμένο σετ σταθερών για να ικανοποιήσουν τις εξισώσεις. Αν υποθέσουμε την τιμή μίας σταθεράς, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε τις άλλες σταθερές. Συνεπώς, υπάρχει μία οικογένεια μεθόδων 2^{ov} βαθμού και όχι μία συγκεκριμένη μέθοδος (δηλαδή ένα συγκεκριμένο σετ των 4 σταθερών τιμών).

Μερικές τυπικές μέθοδοι RK 2^{ov} βαθμού είναι:

Βελτιωμένη μέθοδος πολυγώνων: Το $a_2 = 1$, άρα $a_1=0$, $p_1=q_{11}=1/2$ και τελικά ισχύει:

$$y_{i+1} = y_i + k_2 h$$

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{1}{2} h, y_i + \frac{1}{2} h k_1)$$

Μέθοδος Ralston: Βασίζεται σε τιμή $a_1 = 1/3$ και $p_1 = q_{11} = 3/4$.

$$y_{i+1} = y_i + (1/3 k_1 + 2/3 k_2) h$$

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{3}{4} h, y_i + \frac{3}{4} h k_1)$$

Παράδειγμα

Έστω η συνάρτηση $y' = dy/dx = \varphi = f(x, y) = -2x^3 + 12x^2 - 20x + 8.5$. Να ολοκληρωθεί αριθμητικά η παραπάνω εξίσωση από $x=0 \rightarrow x=4$ με βήμα $\Delta x = h = 0,5$. Η αρχική συνθήκη σε $x=0$ είναι $y=1$.

Βελτιωμένη μέθοδος πολυγώνων

Το πρώτο βήμα είναι ο υπολογισμός των σταθερών k_1, k_2 .

$$k_1 = -2(0)^3 + 12(0)^2 - 20(0) + 8.5 = 8.5$$

$$k_2 = -2(0.25)^3 + 12(0.25)^2 - 20(0.25) + 8.5 = 4.221875$$

Η κλίση λοιπόν στο ενδιάμεσο τμήμα (1/2 h) είναι η εξής:

$$y(0.5) = 1 + 4.21875 (0.5) = 3.109375$$

Οι παραπάνω πράξεις επαναλαμβάνονται διαδοχικά.

Μέθοδος Ralston

Το πρώτο βήμα είναι πάλι ο υπολογισμός των σταθερών k_1, k_2 .

$$k_1 = -2(0)^3 + 12(0)^2 - 20(0) + 8.5 = 8.5$$

$$k_2 = -2(0.375)^3 + 12(0.375)^2 - 20(0.375) + 8.5 = 2.582$$

$$\text{Η μέση κλίση τελικά είναι } \varphi = 1/3 (8.5) + 2/3 (2.582) = 4.5546875$$

Η κλίση λοιπόν αυτή χρησιμοποιείται τελικά για τον υπολογισμό του y_{i+1} που είναι:

$$y(0.5) = 1 + 4.5546875 (0.5) = 3.27734$$

Στον πίνακα στη συνέχεια μπορείτε να δείτε τις συγκρίσεις μεταξύ των 2 RK μεθόδων και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με την αναλυτική λύση της εξίσωσης.

X	y (πραγματικό)	y (μέθοδος πολυγώνων)	y (μέθοδος ralston)
0.0	1.00000	1.00000	1.00000
0.5	3.21875	3.109375	3.27734375
1.0	3.00000	2.81250	3.10156
1.5	2.21875	1.984375	2.34656
2.0	2.00000	1.75	2.140625
2.5	2.71875	2.484375	2.8554685
3.0	4.00000	3.81250	4.1171875
3.5	4.71875	4.609375	4.80078125
4.0	3.00000	3.00000	3.03125

Τα αποτελέσματα με την μέθοδο Euler, που δεν φαίνεται παραπάνω, απέχουν περισσότερο σε σχέση με τις άλλες μεθόδους από την πραγματική λύση. Εξάλλου, όπως και στην μέθοδο Euler, όσο μικρότερο είναι το βήμα h τόσο περισσότερο προσεγγίζεται η πραγματική τιμή.

ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ

Υπενθυμίζεται ότι η εξίσωση που έχουμε είναι η εξίσωση κάποιας κλίσης dy/dx . Θέλουμε να ολοκληρώσουμε την εξίσωση, δηλαδή να βρούμε τις τιμές y συναρτήσει του x. Σε δυναμικά συστήματα, συνήθως το x είναι ο χρόνος t, και συνεπώς μιλάμε για την κλίση dy/dt . Συνήθως η κλίση αυτή συμβολίζεται ως y' ή και ως φ . Επίσης, η y' μπορεί

να είναι συνάρτηση μόνο του y , μόνο του x ή και των δύο. Στα συνήθη κινητικά συστήματα που περιγράφηκαν παραπάνω (τύπου dx/dt) τότε $x'=dx/dt=f(x)$. Βεβαίως μπορούμε να έχουμε και σύστημα εξισώσεων, όπως αναφέρεται στη συνέχεια.

3^{ov} βαθμού Runge-Kutta

Παρουσιάζεται εδώ η 3^{ov} βαθμού RK, που έχει ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια από την 2^{ov} βαθμού. Η πιο κοινή μορφή της αντίστοιχης εξίσωσης είναι η παρακάτω. Υπενθυμίζεται ότι υπάρχουν άπειροι συνδυασμοί των σταθερών a , p , q και συνεπώς άπειρες μορφές 3^{ov} βαθμού RK.

$$y_{i+1} = y_i + [1/6 \cdot (k_1 + 4 k_2 + k_3)] \cdot h$$

με

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{1}{2} h, y_i + \frac{1}{2} \cdot k_1 \cdot h)$$

$$k_3 = f(x_i + h, y_i - k_1 \cdot h + 2 \cdot h \cdot k_2)$$

4^{ov} βαθμού Runge-Kutta

Οι 4^{ov} βαθμού είναι οι πιο κοινές μορφές της μεθόδου RK. Όμοια με πριν, υπάρχουν άπειρες εξισώσεις, αλλά η πιο κλασσική 4^{ov} βαθμού είναι η παρακάτω:

$$y_{i+1} = y_i + [1/6 \cdot (k_1 + 2 k_2 + 2 k_3 + k_4)] \cdot h$$

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{1}{2} h, y_i + \frac{1}{2} h k_1)$$

$$k_3 = f(x_i + \frac{1}{2} h, y_i + \frac{1}{2} h k_2)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + h k_3)$$

5^{ov} βαθμού Runge-Kutta

Όταν απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια, χρησιμοποιείται η 5^{ov} βαθμού RK μέθοδος ή μέθοδος Butcher, η οποία είναι:

$$y_{i+1} = y_i + [1/90 \cdot (7 k_1 + 32 k_3 + 12 k_4 + 32 k_5 + 7 k_6)] \cdot h$$

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = f(x_i + \frac{1}{4} h, y_i + \frac{1}{4} \cdot h \cdot k_1)$$

$$k_3 = f(x_i + \frac{1}{4} h, y_i + \frac{1}{8} \cdot h \cdot k_1 + \frac{1}{8} \cdot h \cdot k_2)$$

$$k_4 = f(x_i + \frac{1}{2} h, y_i - \frac{1}{2} \cdot h \cdot k_2 + h \cdot k_3)$$

$$k_5 = f(x_i + \frac{3}{4} h, y_i + \frac{3}{16} \cdot h \cdot k_1 + \frac{9}{16} \cdot h \cdot k_4)$$

$$k_6 = f(x_i + h, y_i - \frac{3}{7} \cdot h \cdot k_1 + \frac{2}{7} \cdot h \cdot k_2 + \frac{12}{7} \cdot h \cdot k_3 - \frac{12}{7} \cdot h \cdot k_4 + \frac{8}{7} \cdot h \cdot k_5)$$

Η 5^{ov} βαθμού μέθοδος RK προσεγγίζει την πραγματική λύση περισσότερο από όλες.

Παράδειγμα. Λύση συστήματος κανονικών διαφορικών εξισώσεων (ΚΔΕ) με χρήση της απλής μεθόδου Euler, θεωρώντας ότι οι αρχικές συνθήκες είναι: $t = 0$, $y_1 = 4$ και $y_2 = 6$. Ολοκληρώστε έως την τιμή $x=2$ με βήμα 0.5.

$$\begin{aligned} dy_1 / dt &= -0.5 y_1 \\ dy_2 / dt &= 4 - 0.3 y_2 - 0.1 y_1 \end{aligned}$$

Παρατηρούμε καταρχάς εδώ ότι η παράμετρος t (χρόνος) δεν εισέρχεται στον ορισμό των εξισώσεων.

Η μέθοδος Euler στηρίζεται ότι την (επόμενη) τιμή y_{i+1} την υπολογίζουμε βάσει της κλίσης στο σημείο y_i/t_i . Δηλαδή, $y_{i+1} = y_i + h f(y_i, t_i)$

$$\begin{aligned} y_1(0.5) &= 4 + 0.5 \cdot [-0.5 (4)] = 3 \\ y_2(0.5) &= 6 + 0.5 \cdot [4 - 0.3 (6) - 0.1 (4)] = 6.9 \end{aligned}$$

Σημειώστε ότι η $y_1(0)=4$ χρησιμοποιείται στη 2^η εξίσωση και όχι η $y_1(0.5)=3$, που υπολογίστηκε στην πρώτη εξίσωση. Οι υπολογισμοί συνεχίζουν έτσι και για τα επόμενα χρονικά βήματα. Οι τελικές τιμές είναι:

x	y ₁	y ₂
0	4	6
0.5	3	6.9
1.0	2.25	7.715
1.5	1.6875	8.44525
2.0	1.265625	9.0940875

Παράδειγμα

Λύστε την περίπτωση της εισροής απορριμμάτων σε μία χωματερή – όπως αναπτύχθηκε σε προηγούμενο παράδειγμα – με την 4^{ου} βαθμού RK. Χρησιμοποιήστε χρονικό βήμα $h = 1$ d. Η αρχική τιμή M_0 είναι ίση με 0 tonnes.

Ο ρυθμός μεταβολής του στερεού άνθρακα στην χωματερή περιγράφεται από την ΚΔΕ:

$$\frac{dM}{dt} = M_{in} - k \cdot M = f(t, M) = f(M)$$

k : συνολική σταθερά πρώτου βαθμού αποδόμησης του στερεού άνθρακα (d^{-1}) ίση με 0,001 d^{-1} .

M_{in} : ο άνθρακας που εισέρχεται στον ΧΥΤΑ και είναι $30 \text{ t} * 60\% * 60\% * 50\% = 5,40 \text{ t C / d}$

M : η μάζα του άνθρακα στο σύστημα (tonnes) σε κάθε χρονική στιγμή.

Οι σταθερές k_1, k_2, k_3, k_4 που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της M_{i+1} , όπου $i = 0$ είναι:

$$k_1 = f(t_i, M_i) = M_{in} - k M_0 = 5,40 - 0,001 \cdot 0 = 5,400^1$$

$$k_2 = f(t_i + \frac{1}{2} h, M_i + \frac{1}{2} h k_1) = M_{in} - k \cdot (M_0 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot k_1) = 5,40 - 0,001 \cdot (0 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 5,40) = 5,396$$

$$k_3 = f(t_i + \frac{1}{2} h, M_i + \frac{1}{2} h k_2) = M_{in} - k \cdot (M_0 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot k_2) = 5,40 - 0,001 \cdot (0 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 5,396) = 5,396$$

$$k_4 = f(t_i + h, M_i + h k_3) = M_{in} - k \cdot (M_0 + h \cdot k_3) = 5,40 - 0,001 \cdot (0 + 1 \cdot 5,396) = 5,392$$

Τελικά:

$$M_1 = M_0 + [1/6 (k_1 + 2 k_2 + 2 k_3 + k_4)] \cdot h = 0 + [1/6 \cdot (5,400 + 2 \cdot 5,396 + 2 \cdot 5,396 + 5,392)] \cdot 1 = 5,396$$

Όμοια προχωρούμε για τα επόμενα χρονικά βήματα, δηλαδή:

$$k_1 = M_{in} - k M_1 = 5,40 - 0,001 \cdot 5,396 = 5,392$$

$$k_2 = M_{in} - k \cdot (M_1 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot k_1) = 5,40 - 0,001 \cdot (5,396 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 5,392) = 5,388$$

$$k_3 = M_{in} - k \cdot (M_1 + \frac{1}{2} \cdot h \cdot k_2) = 5,40 - 0,001 \cdot (5,396 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 5,388) = 5,388$$

$$k_4 = M_{in} - k \cdot (M_1 + h \cdot k_3) = 5,40 - 0,001 \cdot (5,396 + 1 \cdot 5,388) = 5,385$$

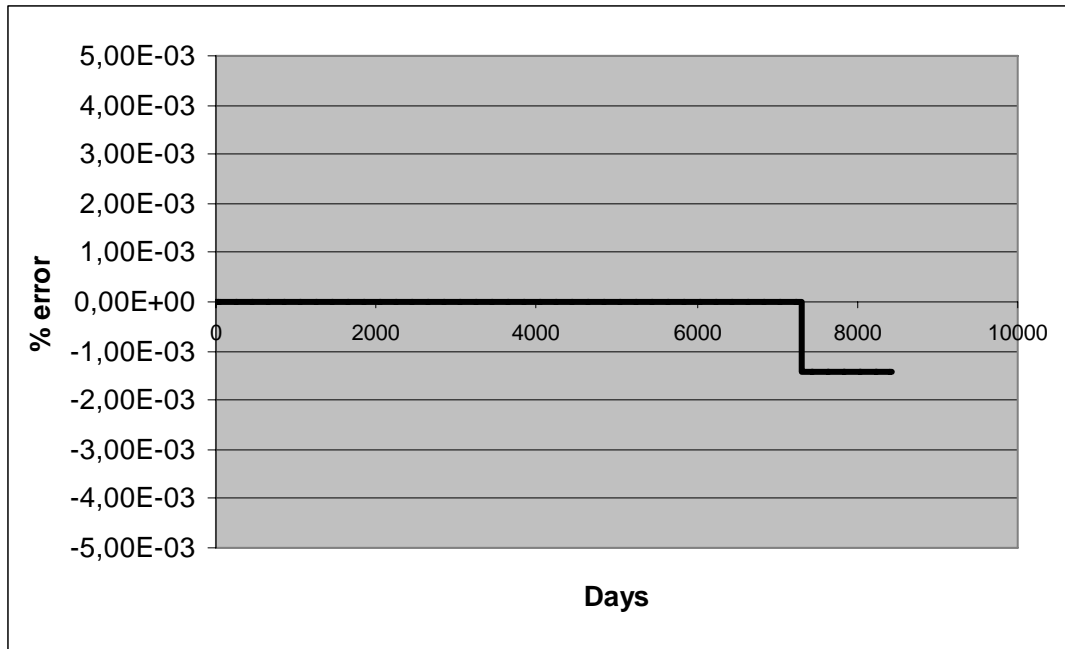
Τελικά:

$$M_2 = M_1 + [1/6 (k_1 + 2 k_2 + 2 k_3 + k_4)] \cdot h = 5,396 + [1/6 \cdot (5,392 + 2 \cdot 5,388 + 2 \cdot 5,388 + 5,385)] \cdot 1 = 10,785$$

Με την ίδια λογική προχωρούμε έως την τελική χρονική στιγμή που επιθυμούμε. Είναι προφανές ότι όταν φτάσουμε στο 20^ο έτος, ο όρος M_{in} αφαιρείται από την εξίσωση, όπως είχε γίνει και με την αναλυτική λύση.

Το παρακάτω γράφημα δείχνει το σφάλμα (δηλ. τη διαφορά μεταξύ της αριθμητικής και της αναλυτικής λύσης σε ποσοστό %) μέχρι το 23^ο έτος από την έναρξη λειτουργίας του ΧΥΤΑ. Παρατηρούμε ότι το σφάλμα είναι σχεδόν μηδενικό, ενώ μόνο μετά το 20^ο έτος (έτος διακοπής εισόδου των απορριμμάτων στο ΧΥΤΑ), το σφάλμα γίνεται περίπου 0,1%.

¹ Προσέξτε ότι οι μονάδες του k_1, k_2, \dots στην Runge Kutta είναι μονάδες κλίσης, δηλαδή μονάδες dM/dt .



Γενικά, το σφάλμα σε κάθε περίπτωση είναι αμελητέο, που σημαίνει ότι η 4^{ου} βαθμού RK μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιείται ασφαλώς κατά τη λύση κανονικών διαφορικών εξισώσεων, εφόσον φυσικά το (χρονικό) βήμα είναι σχετικά μικρό.

Οι παραπάνω αριθμητικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη λύση συστημάτων ΚΔΕ. Προσοχή πρέπει να δίδεται στη διαδοχή των υπολογισμών των κλίσεων πριν από τον υπολογισμό των μεταβλητών στις επόμενες χρονικές στιγμές.

Ένα σύστημα κανονικών διαφορικών εξισώσεων με 2 αγνώστους, περιγράφεται ως εξής (βλέπε και προηγούμενο κεφάλαιο):

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x, y)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(t, x, y)$$

με αρχικές συνθήκες $x(t_0)=x_0$ & $y(t_0)=y_0$. Το t_0 είναι η αρχή του χρονικού διαστήματος (a,b) στο οποίο αναζητείται η λύση.

Η λύση του παραπάνω συστήματος 2 ΚΔΕ με 2 αγνώστους με την τεχνική Euler είναι σχετικά απλή και είναι η παρακάτω:

$$t_{k+1} = t_k + h$$

$$x_{k+1} = x_k + h f(t_k, x_k, y_k)$$

$$y_{k+1} = y_k + h g(t_k, x_k, y_k)$$

για το διάστημα $a < t < b$ και με το εν λόγω χρονικό διάστημα να αποτελείται από M χρονικά υποδιαστήματα μεγέθους $h = (b-a)/M$. Συνεπώς, $t_{k+1} = t_k + h$.

Η λύση του παραπάνω συστήματος με τη χρήση της Runge-Kutta 4^{ου} βαθμού θα είχε την εξής μορφή:

$$x_{k+1} = x_k + \frac{h}{6}(k_{1f} + 2k_{2f} + 2k_{3f} + k_{4f})$$

$$y_{k+1} = y_k + \frac{h}{6}(k_{1g} + 2k_{2g} + 2k_{3g} + k_{4g})$$

όπου:

$$k_{1f} = f(t_k, x_k, y_k)$$

$$k_{1g} = g(t_k, x_k, y_k)$$

$$k_{2f} = f\left(t_k + \frac{h}{2}, x_k + \frac{h}{2}k_{1f}, y_k + \frac{h}{2}k_{1g}\right)$$

$$k_{2g} = g\left(t_k + \frac{h}{2}, x_k + \frac{h}{2}k_{1f}, y_k + \frac{h}{2}k_{1g}\right)$$

$$k_{3f} = f\left(t_k + \frac{h}{2}, x_k + \frac{h}{2}k_{2f}, y_k + \frac{h}{2}k_{2g}\right)$$

$$k_{3g} = g\left(t_k + \frac{h}{2}, x_k + \frac{h}{2}k_{2f}, y_k + \frac{h}{2}k_{2g}\right)$$

$$k_{4f} = f(t_k + h, x_k + hk_{3f}, y_k + hk_{3g})$$

$$k_{4g} = g(t_k + h, x_k + hk_{3f}, y_k + hk_{3g})$$

Παράδειγμα

Έστω ότι θέλουμε να βρούμε την παραγωγή του βιοαερίου από τη χωματερή. Ο ρυθμός παραγωγής του βιοαερίου εξαρτάται από το ρυθμό αποδόμησης του στερεού και από το συντελεστή Y . Υπενθυμίζεται ότι ο Y είναι το ποσοστό του βιοαποδομήσιμου άνθρακα που μετατρέπεται σε μικροβιακή βιομάζα ενώ το $1-Y$ είναι το ποσοστό που μετατρέπεται σε αέρια παραπροϊόντα (CO_2, CH_4 , κ.λ.π.). Συνεπώς, το πλέον απλοποιημένο σύστημα των κανονικών διαφορικών εξισώσεων θα έχει τη μορφή:

$$\frac{dM}{dt} = f(M) = M_{in} - k \cdot M \quad (1)$$

$$\frac{dG}{dt} = p(M) = (1-Y) \cdot k_g \cdot M \quad (2)$$

k : $k_g + k_l$ (d^{-1}), δηλαδή η συνολική σταθερά ρυθμού μετατροπής του στερεού άνθρακα προς υγρά και αέρια παραπροϊόντα.

k_g : ρυθμός μετατροπής στερεού άνθρακα σε αέριο (d^{-1}).

k_l : ρυθμός μετατροπής στερεού άνθρακα σε εκχυλίσματα (d^{-1}).

M : ποσότητα απορριμμάτων (t) που βρίσκεται κάθε χρονική στιγμή στη χωματερή.

G : παραγόμενο βιοαέριο (t) ως αθροιστική ποσότητα από την έναρξη λειτουργίας της χωματερής.

M_{in} : ρυθμός εισόδου των απορριμμάτων στη χωματερή για τα πρώτα n έτη (σε t/d), που θεωρώ ότι είναι ίσο με $5,40 t/d$.

Οι σταθερές είναι $Y = 0,05$, $k = 0,1 d^{-1}$, $k_g = 0,05 d^{-1}$, $k_l = 0,05 d^{-1}$ και οι αρχικές τιμές του συστήματος είναι $G_0 = 0$ (προφανώς), $M_0 = 0$. Ας θεωρήσω ένα χρονικό βήμα $h=0.1 d$.

Ο υπολογισμός των σταθερών k_{1f} , k_{2f} , k_{3f} , k_{4f} που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της M_{i+1} περιγράφηκαν παραπάνω, ενώ οι υπολογισμοί φαίνονται στη συνέχεια για την πρόβλεψη του $M_{0,1}$, που αντιστοιχεί στη χρονική στιγμή $t=0.1 d$.

$$\begin{aligned} k_{1f} &= f(M_0) = 5,4 - 0,1 * M_0 = 5,4 - 0,1 * 0 = 5,40 \\ k_{2f} &= f(M_0) = 5,4 - 0,1 * [M_0 + (0,1/2)*5,400] = 5,37 \\ k_{3f} &= f(M_0) = 5,4 - 0,1 * [M_0 + (0,1/2)*5,373] = 5,37 \\ k_{4f} &= f(M_0) = 5,4 - 0,1 * [M_0 + 0,1*5,373] = 5,35 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{0,1} &= M_0 + [(1/6) * (k_{1f} + 2k_{2f} + 2k_{3f} + k_{4f})] * h = \\ &= 0 + (0,1/6) * (5,40 + 2*5,37 + 2*5,373 + 5,35) = 0,537 t \end{aligned}$$

Όμοια συνεχίζουμε και τις επόμενες χρονικές στιγμές με χρονικό βήμα το $h=0,1 d$. Συνεπώς, για τη χρονική στιγμή $t=0,2 d$, έχω:

$$\begin{aligned} k_{1f} &= f(M_{0,1}) = 5,4 - 0,1 * M_{0,1} = 5,4 - 0,1 * 0,537 = 5,35 \\ k_{2f} &= f(M_{0,1}) = 5,4 - 0,1 * [M_{0,1} + (0,1/2)*5,40] = 5,32 \\ k_{3f} &= f(M_{0,1}) = 5,4 - 0,1 * [M_{0,1} + (0,1/2)*5,37] = 5,32 \\ k_{4f} &= f(M_{0,1}) = 5,4 - 0,1 * [M_{0,1} + 0,1*5,37] = 5,29 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{0,2} &= M_{0,1} + [(1/6) * (k_{1f} + 2k_{2f} + 2k_{3f} + k_{4f})] * h = 0,54 + (0,1/6) * (5,35 + 2*5,32 + 2*5,32 + 5,29) \\ &= 1,1 t \end{aligned}$$

Ο υπολογισμός των τιμών G γίνεται με κάποια προσοχή διότι παρατηρώ ότι στην 2^η εξίσωση (dG/dt), η παράμετρος G δεν εμφανίζεται στην εξίσωση την ίδια. Ισχύει δηλαδή ότι $dG/dt = p(M)$. Άρα $dG/dt \neq p(M, G)$ και προφανώς $dG/dt \neq p(t, M, G)$. Στην περίπτωση αυτή, προσέχω ότι οι σταθερές k_{1p} , k_{2p} , k_{3p} , k_{4p} , που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη του $G_{0,1}$ βασίζονται στις τιμές του M .

Συνεπώς για τη χρονική στιγμή $t=0.1 d$, έχω:

$$k_{1p} = p(M_0) = (1-Y) \cdot k_g \cdot M_0 = +(1-0,05) \cdot 0,05 \cdot 0 = 0$$

$$k_{2p} = p(M_0 + \frac{1}{2} h k_{1f}) = +(1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0 + \frac{1}{2} \cdot 0,1 \cdot 5,40) = 0,01^2$$

$$k_{3p} = p(M_0 + \frac{1}{2} h k_{2f}) = +(1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0 + \frac{1}{2} \cdot 0,1 \cdot 5,37) = 0,01$$

$$k_{4p} = p(M_0 + h k_{3f}) = +(1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0 + 0,1 \cdot 5,37) = 0,03$$

$$G_{0,1} = G_0 + [(1/6) \cdot (k_{1p} + 2 k_{2p} + 2 k_{3p} + k_{4p})] \cdot h = 0,001$$

Όμοια για τη χρονική στιγμή $t=0,2$ έχω τα εξής:

$$k_{1p} = p(M_{0,1}) = (1-Y) \cdot k_g \cdot M_{0,1} = (1-0,05) \cdot 0,05 \cdot 0,537 = 0,03$$

$$k_{2p} = p(M_{0,1} + \frac{1}{2} h k_{1f}) = (1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0,537 + \frac{1}{2} \cdot 0,1 \cdot 5,35) = 0,04$$

$$k_{3p} = p(M_{0,1} + \frac{1}{2} h k_{2f}) = (1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0,537 + \frac{1}{2} \cdot 0,1 \cdot 5,32) = 0,04$$

$$k_{4p} = p(M_{0,1} + h k_{3f}) = (1-0,05) \cdot 0,05 \cdot (0,537 + 0,1 \cdot 5,32) = 0,05$$

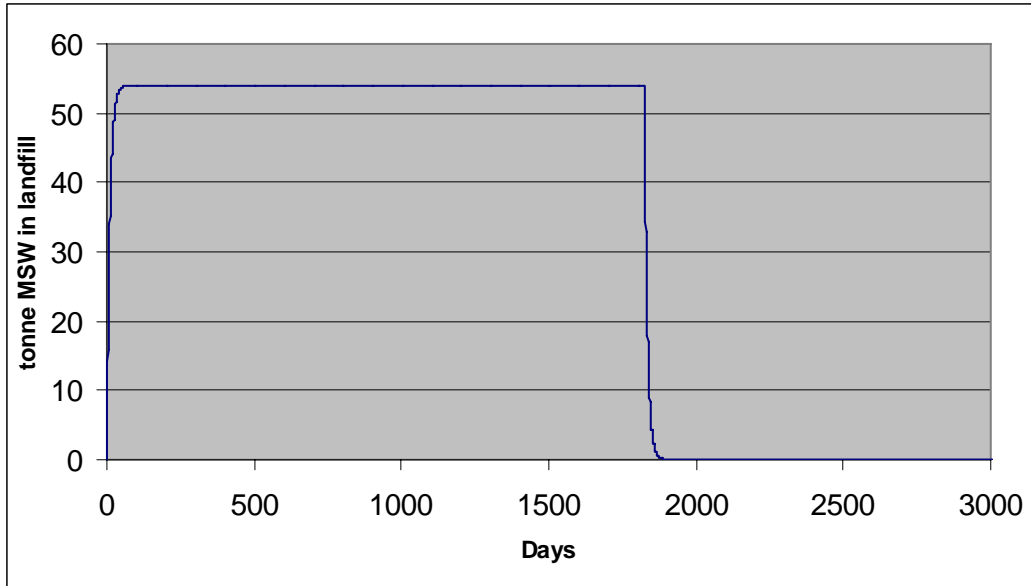
$$G_{0,2} = G_{0,1} + [(1/6) \cdot (k_{1p} + 2 k_{2p} + 2 k_{3p} + k_{4p})] \cdot h = 0,005$$

Σημειώστε πάλι ότι $dG/dt = p(M)$ μόνο. Δηλαδή δεν ισχύει $dG/dt = g(t, G, M)$.

Όμοια προχωρούμε για τα επόμενα χρονικά βήματα, τα οποία μπορούν απλώς να εισαχθούν σε γλώσσα προγραμματισμού ή έστω και σε ένα λογιστικό φύλλο (π.χ. Microsoft Excel) και να γίνουν οι υπολογισμοί. Το χρονικό βήμα πρέπει να αποτελεί μεταβλητή εισόδου έτσι ώστε να τροποποιείται ανάλογα όταν δεν γίνεται προσέγγιση της λύσης.

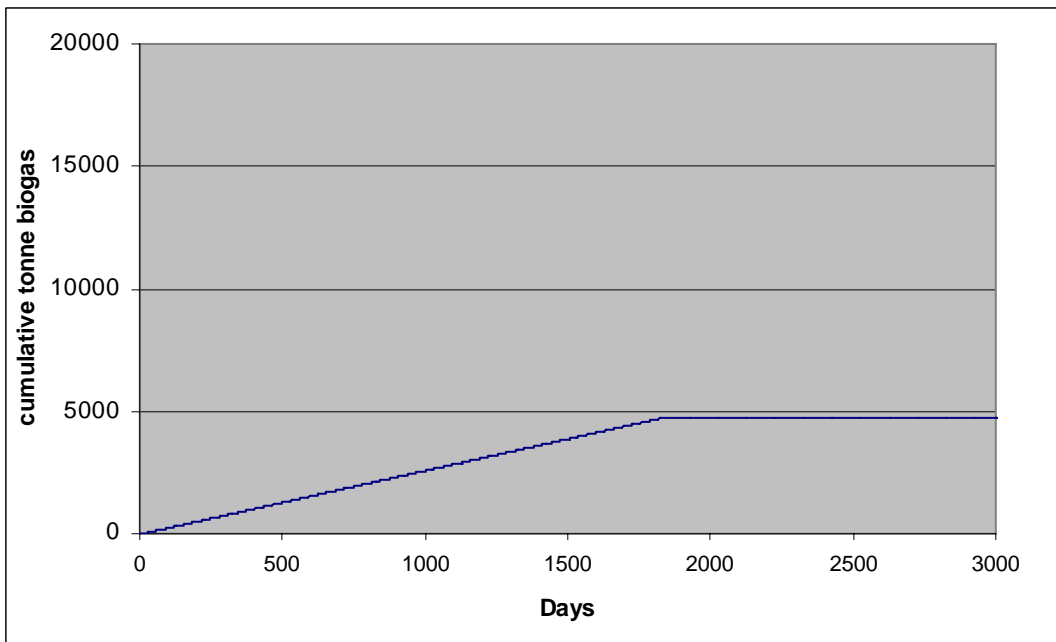
Ας θεωρήσουμε ότι απορρίμματα εισέρχονται για τα πρώτα 5 έτη με ρυθμό εισόδου απορριμμάτων τα 5,4 t/d. Ο ρυθμός αποδόμησης είναι $0,1 \text{ d}^{-1}$, το Y είναι 0,05 και ο ρυθμός μετατροπής σε αέριο k_g είναι $0,05 \text{ d}^{-1}$. Το χρονικό βήμα λύσης των διαφορικών εξισώσεων με χρήση της 4^{ου} βαθμού RK είναι $h=0,5 \text{ d}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται γραφικά στη συνέχεια.

² ΠΡΟΣΟΧΗ: Πολλαπλασιάζουμε με τις k_f τιμές αφού μόνο η παράμετρος M εμφανίζεται στη λύση της εξίσωσης dG/dt . Δεν πολλαπλασιάζουμε λοιπόν με τις k_p τιμές, αφού το G δεν εμφανίζεται στην εξίσωση λύσης του dG/dt .



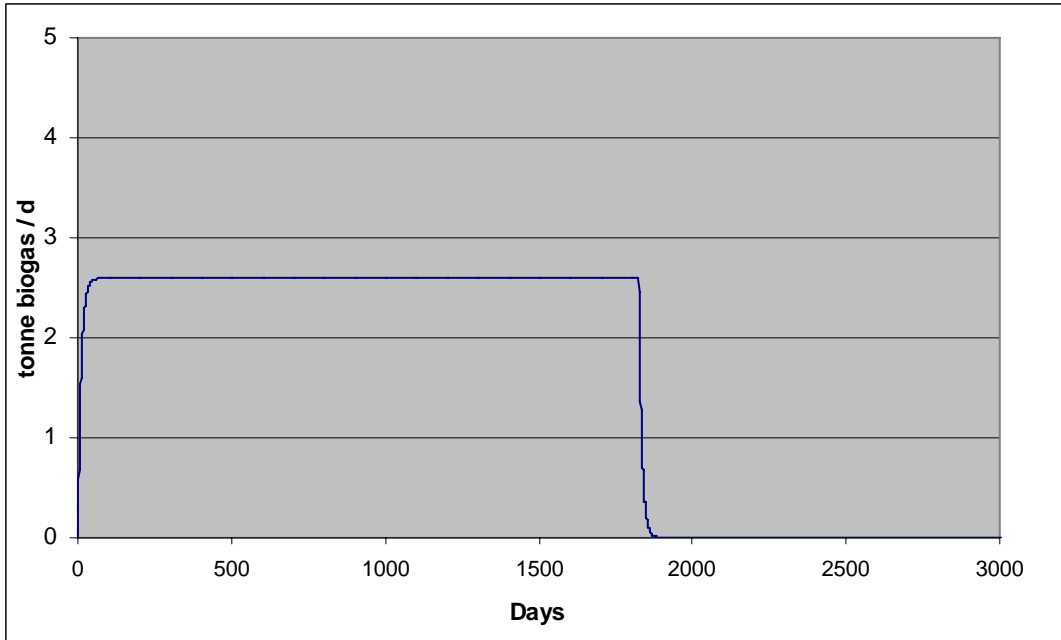
Σχήμα 3.3. Ποσότητα στερεού άνθρακα στο ΧΥΤΑ με $M_{in}=5,4 \text{ t/d}$, $k=0,1 \text{ d}^{-1}$.

Οι μονάδες στον άξονα y (οριζόντιος άξονας) είναι σε tonnes παραγόμενου άνθρακα στο βιοαέριο.



Σχήμα 3.4. Αθροιστική παραγωγή άνθρακα σε βιοαέριο από ΧΥΤΑ (tonnes βιοαερίου)

Η παραπάνω αθροιστική ποσότητα βιοαερίου μπορεί εύκολα να παρουσιαστεί και ως ρυθμός παραγωγής βιοαερίου. Αυτό γίνεται διαιρώντας την διαφορά $[G_{t+1}-G_t]$ με το χρονικό βήμα h για κάθε χρονική στιγμή. Η καμπύλη του ρυθμού παραγωγής του βιοαερίου φαίνεται στη συνέχεια και προφανώς μοιάζει αρκετά με το προφίλ της παραγωγής των απορριμμάτων στη χωματερή.

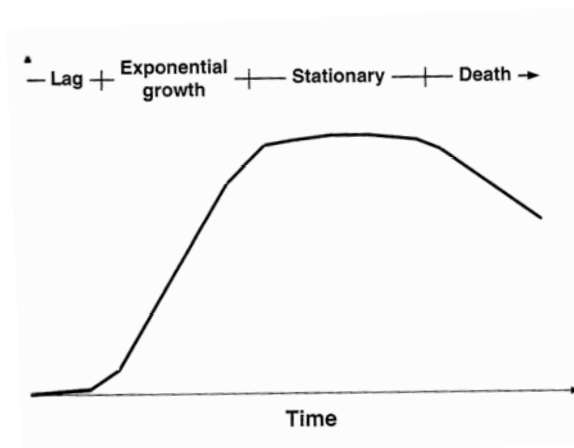


Σχήμα 3.5. Ρυθμός παραγωγής βιοαερίου από τη χωματερή (σε tonne αερίου / d)

Κεφάλαιο 4. Μοντελοποίηση βιολογικών διεργασιών

4.1 Κινητικές ανάπτυξης μικροβίων

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε μία πολύ μεγάλη ποσότητα υποστρώματος και μία μικρή ποσότητα μικροοργανισμών (M/O), τότε η κλασική καμπύλη ανάπτυξης τους σε ένα αντιδραστήρα batch, είναι η παρακάτω:



Σχήμα 1. Καμπύλη ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Στον κατακόρυφο άξονα είναι ο αριθμός των μικροοργανισμών (σε log κλίμακα)

Βάσει του παραπάνω, υπάρχει η φάση υστέρησης ή εγκλιματισμού των βακτηρίων (lag phase), η φάση εκθετικής αύξησης (exponential growth), η στατική φάση (stationary) και η φάση θανάτου των μικροοργανισμών (death). Η φάση υστέρησης έχει να κάνει με τον εγκλιματισμό των βακτηρίων στο νέο περιβάλλον. Μετά τον εγκλιματισμό, τα βακτήρια αυξάνονται λόγω της υψηλής ποσότητας υποστρώματος. Επειδή τα βακτήρια αναπτύσσονται με διαίρεση στα δύο, η αύξηση ακολουθεί την εκθετική μορφή. Καθώς μειώνεται η ποσότητα του φαγητού, ο ρυθμός αύξησης εξισώνεται με το ρυθμό θανάτου των μικροβίων και ο αριθμός τους σταθεροποιείται. Τελικά, η μείωση των μικροβίων οφείλεται στην εξάντληση του υποστρώματος και μπορεί να επιταχύνεται από την πιθανή παραγωγή τοξικών μεταβολιτών παραπροϊόντων από τα ίδια τα βακτήρια.

Με βάση τα παραπάνω, η πιο κοινή και σχετικά απλή εξίσωση μοντελοποίησης της ανάπτυξης (και θανάτου) των μικροβίων είναι η:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - k_d) \cdot X$$

X: συγκέντρωση των μικροοργανισμών σε κάποιο μέσο (π.χ. λύματα ή στερεά απόβλητα)

μ : σταθερά ειδικού ρυθμού ανάπτυξης μικροβίων, d^{-1}

k_d : σταθερά ρυθμού θανάτου ή ενδογενούς αναπνοής μικροβίων, d^{-1}

Η σταθερά μ έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από το υπόστρωμα που είναι διαθέσιμο προς τους μικροοργανισμούς, όπως έχει διατυπωθεί από την περίφημη πλέον σχέση του Monod. Συνεπώς, η σταθερά αυτή δεν είναι σταθερή πάντα, αφού είναι συνάρτηση του υποστρώματος, το οποίο σε ένα σύστημα batch συνεχώς μειώνεται

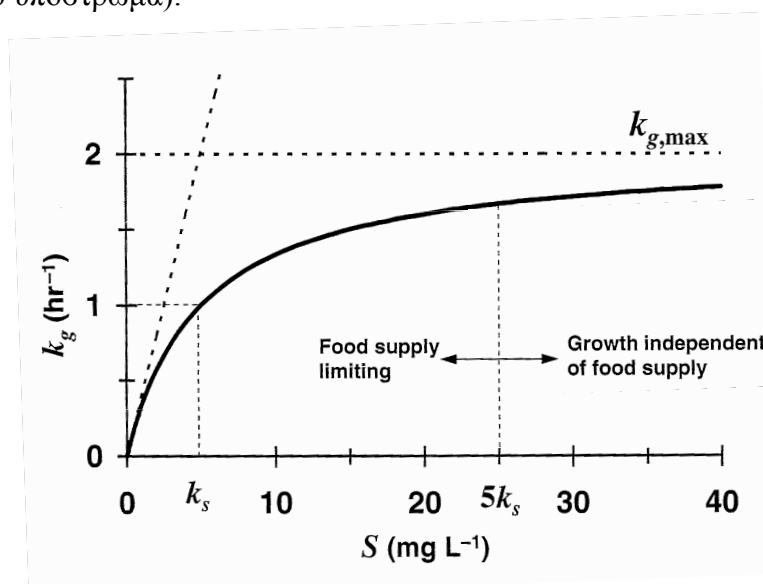
μέχρι να εξαλειφθεί πλήρως. Συνεπώς, αν η σταθερά θανάτου των μικροβίων (k_d) γίνει, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, μεγαλύτερη του ρυθμού ανάπτυξης μ , τότε τα μικρόβια βρίσκονται στην τελική φάση θανάτου. Μόνο μία εισροή από υπόστρωμα μπορεί να τα επαναφέρει πιθανά στην φάση εκθετικής ανάπτυξης. Η διαφορά $\mu - k_d$ συχνά συμβολίζεται ως $\mu_{net} = \mu - k_d$ και αποτελεί τον καθαρό ρυθμό ανάπτυξης των μικροοργανισμών, που όπως είπαμε σε ένα σύστημα batch συνεχώς μεταβάλλεται. Η παραπάνω εξίσωση λοιπόν μπορεί να γραφεί και ως:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{net} \cdot X$$

Η σχέση λοιπόν μεταξύ του ρυθμού ανάπτυξης των μικροβίων και της συγκέντρωσης του υποστρώματος περιγράφεται από την (κλασσική) εξίσωση του Monod, που διεξήγαγε τα πειράματά του με υδατοδιαλυτά σάκχαρα (και όχι με στερεό υπόστρωμα). Η εξίσωση επίσης λέγεται συχνά και ως μοντέλο Michaelis-Menten και συνδέει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης με τη συγκέντρωση του υποστρώματος, τον μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης των μικροβίων μ_{max} και μία σταθερά που έχει μονάδες υποστρώματος, k_s . Η εξίσωση Monod που προβλέπει τον ειδικό ρυθμό ανάπτυξης είναι:

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot S}{K_s + S}$$

με μ_{max} : ο μέγιστος ειδικός ρυθμός ανάπτυξης των μικροβίων (d^{-1}), S η συγκέντρωση του υποστρώματος των μικροβίων (μονάδες συγκέντρωσης) και k_s η σταθερά ημικορεσμού, που είναι η συγκέντρωση του υποστρώματος ανάπτυξης των μικροβίων στην οποία ο ρυθμός ανάπτυξης μ είναι ο μισός του μέγιστου ρυθμού μ_{max} , ήτοι $\mu = \mu_{max} / 2$. Συνεπώς, αν το υπόστρωμα έχει μονάδες συγκέντρωσης (mg/L) και η σταθερά k_s θα έχει τις ίδιες μονάδες συγκέντρωσης. Η μεταβολή του μ συναρτήσει του υποστρώματος φαίνεται στο παρακάτω κλασσικό πλέον σχήμα (ΠΡΟΣΟΧΗ: στο γράφημα η τιμή μ συμβολίζεται με k_g και η τιμή μ_{max} με $k_{g,max}$. Το S είναι το περιοριστικό υπόστρωμα).



Σχήμα 2. Καμπύλη Monod (οι σταθερές k_g και $k_{g,max}$ του σχήματος ταυτίζονται με τις σταθερές μ , μ_{max} του κειμένου, αντίστοιχα).

Το σχήμα 2 λοιπόν δείχνει ότι όταν το υπόστρωμα («φαγητό των μικροοργανισμών») είναι αρκετό (δηλ. $S \gg K_s$), τα μικρόβια αναπτύσσονται με ένα σταθερό ρυθμό $\mu = \mu_{\max} \cdot S / S = \mu_{\max} \cdot 1 = \mu_{\max}$. Δηλαδή η κινητική είναι μηδενικού βαθμού, όσον αφορά το S . Όταν, το υπόστρωμα (S) είναι περιοριστικό ($S \ll K_s$), τότε η ανάπτυξη των μικροβίων γίνεται βάσει κινητικής πρώτου βαθμού όσον αφορά το υπόστρωμα, ήτοι $\mu = \mu_{\max} \cdot (S / k_s) = k \cdot S$, όπου k είναι μία νέα σταθερά ίση με $k = \mu_{\max} / k_s$. Πρακτικά, σε τιμές S μεγαλύτερες του $5 \cdot k_s$ η κινητική ανάπτυξης των μικροβίων μπορεί να θεωρηθεί μηδενικού βαθμού, αφού η ανάπτυξη είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του υποστρώματος. Σε περιοριστικές (χαμηλές) τιμές $S (<k_s)$, η κινητική ανάπτυξης γίνεται πρώτου βαθμού όσον αφορά το S .

Με βάση τα παραπάνω, ο καθαρός ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών (που διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών και το υπόστρωμα) είναι:

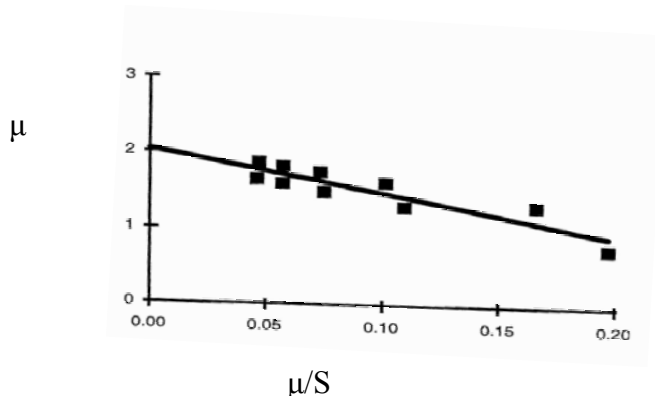
$$\mu_{net} = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} - k_d$$

Αν κάποιος κάνει πειράματα και καταγράφει τις τιμές μ (για ένα συγκεκριμένο τύπο βακτηρίων) στα διαφορετικά επίπεδα του υποστρώματος S , τότε με απλές τεχνικές (όπως η τεχνική της χρήσης της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων που περιγράφηκε στο πρώτο κεφάλαιο) μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές μ_{\max} και k_s . Η περισσότερο ασφαλής τεχνική είναι η τεχνική Hofstee που βασίζεται στον πολλαπλασιασμό της εξίσωσης $\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S}$ με το $(k_s + S) / S$, που τελικά καταλήγει

στην εξίσωση:

$$\mu = \mu_{\max} - k_s \cdot \frac{\mu}{S}$$

Συνεπώς, αν γίνει ένα γράφημα με τις διάφορες τιμές μ και μ/S , όπως αυτές προκύπτουν από το πείραμα, τότε μέσω παλινδρόμησης μπορεί να υπολογιστεί η κλίση (που είναι η τιμή $-k_s$) και η τεταγμένη, που είναι η τιμή μ_{\max} . Παρομοίως με αυτή την τεχνική, υπάρχουν και άλλες τεχνικές που βασίζονται σε γραφική απεικόνιση και παλινδρόμηση των δεδομένων, παρόλα αυτά η τεχνική του Hofstee φαίνεται ότι είναι η περισσότερο ακριβής. Σε κάθε περίπτωση, η τεχνική των ελαχίστων τετραγώνων, που παρουσιάστηκε σε πρώτο κεφάλαιο, και που βασίζεται στην απευθείας χρήση της εξίσωσης χωρίς χρήση μετατροπών είναι εξίσου άρτια.



Σχήμα 3. Εκτίμηση παραμέτρων μ_{\max} και k_s βάσει εξίσωσης $\mu = \mu_{\max} - k_s \cdot \frac{\mu}{S}$

Η σταθερά θανάτου των μικροοργανισμών k_d μπορεί να υπολογιστεί με παρόμοια προσέγγιση. Δηλαδή σε ένα σύστημα batch εισάγονται απλά μικροοργανισμοί με αρχική συγκέντρωση X_0 – χωρίς προσθήκη υποστρώματος – και καταγράφεται με το χρόνο η συγκέντρωση X , που προφανώς μειώνεται με το χρόνο λόγω της ενδογενούς αναπνοής. Χωρίς την ύπαρξη υποστρώματος δεν υπάρχει προφανώς και ανάπτυξη των Μ/Ο. Ο τρόπος υπολογισμού της σταθεράς κινητικής πρώτου βαθμού k_d υπολογίζεται εύκολα στη συνέχεια με βάση τις τεχνικές που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Με βάση τα παραπάνω, είναι εύκολο να γράψουμε την εξίσωση του ρυθμού κατανάλωσης του (διαλυτού) υποστρώματος από ένα μικροβιακό πληθυσμό X , που είναι:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \cdot \frac{dX}{dt} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

Όπου Y είναι ο συντελεστής παραγωγής βιομάζας ανά μοναδιαία μάζα καταναλισκόμενου υποστρώματος (mg βιομάζας / mg υποστρώματος). Είναι περισσότερο κατανοητό να εκφράζεται ο συντελεστής αυτός βάσει του άνθρακα C της βιομάζας και του άνθρακα του υποστρώματος. Άρα το Y έχει συνήθως μονάδες mg C βιομάζας / mg C υποστρώματος, αν και συχνά ο Y έχει εκφραστεί και σε μονάδες mg VSS¹ / mg BOD₅ σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Σε κάθε περίπτωση οι μονάδες του Y πρέπει να διευκρινίζονται σαφώς.

Προφανώς οι τιμές του Y κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1. Προσέξτε ότι αφού ο συντελεστής Y έχει μονάδες mg βιομάζας / mg καταναλισκόμενου υποστρώματος, ο συντελεστής $1/Y$ έχει μονάδες mg καταναλισκόμενου υποστρώματος / mg βιομάζας.

Το $1-Y$ είναι το ποσοστό του καταναλισκόμενου υποστρώματος που μετατρέπεται σε μεταβολικά (αέρια ή μη) παραπροϊόντα. Στους ετερότροφους αερόβιους μικροοργανισμούς μπορούμε να πούμε ότι $1-Y$ είναι το CO₂ που εκπέμπεται κατά την κατανάλωση υποστρώματος. Άρα οι μονάδες του $1-Y$ θα μπορούσαν να εκφραστούν mg C-CO₂ / mg C υποστρώματος για ένα αερόβιο σύστημα.

Παρατηρούμε από την παραπάνω εξίσωση, ότι η κατανάλωση του υποστρώματος εξαρτάται μόνο από την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, δηλαδή από τη σταθερά μ , που είναι ο ειδικός ρυθμός ανάπτυξης. Αυτό σημαίνει ότι η κατανάλωση δεν εξαρτάται από τον καθαρό ρυθμό ανάπτυξης $\mu_{\text{net}} = \mu - k_d$, αφού κατά την ενδογενή αναπνοή δεν έχουμε κατανάλωση υποστρώματος (αλλά μόνο κατανάλωση των ιδίων των μικροοργανισμών από άλλους μικροοργανισμούς).

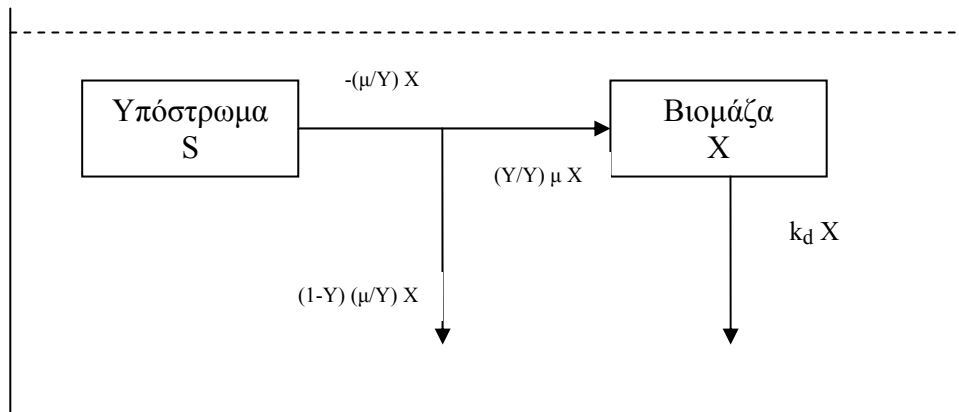
Το σύστημα λοιπόν των εξισώσεων που αντιστοιχεί στο σχήμα 4, είναι το παρακάτω:

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \mu \cdot X = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

¹ VSS: πτητικά αιωρούμενα στερεά, που σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ταυτίζεται συχνά με τους ζωντανούς μικροοργανισμούς στο μικτό υγρό.

$$\frac{dX}{dt} = \left(\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} - k_d \right) \cdot X$$

Οι παραπάνω εξισώσεις αντιστοιχούν στο παρακάτω διάγραμμα ροής, που δείχνει τις ροές μεταξύ των δεξαμενών που μελετούμε, δηλαδή του υποστρώματος και της βιομάζας. Στο διάγραμμα δεν διευκρινίζεται που καταλήγουν οι ροές του θανάτου των Μ/Ο και η ροή της κατανάλωσης του υποστρώματος που δεν οδηγεί στη δημιουργία νέας βιομάζας.



Σχήμα 4. Απλοποιημένο διάγραμμα κατανάλωσης υποστρώματος και ανάπτυξης μικροοργανισμών σε ένα σύστημα batch.

Αν οι δύο παραπάνω εξισώσεις, με αρχικές συνθήκες $S_0 = 5 \text{ mg/L}$, $X_0 = 1 \text{ mg/L}$ και $Y = 0,5 \text{ mg biomass / mg υποστρώματος}$, $\mu_{\max} = 0,2 \text{ d}^{-1}$, $k_d = 0,05 \text{ d}^{-1}$, $K_S = 0,3 \text{ mg/L}$, τότε έχω τις παρακάτω τιμές υποστρώματος και μικροοργανισμών. Το σύστημα των δύο παρακάτω κανονικών διαφορικών εξισώσεων λύνεται με την αριθμητική μέθοδο Runge-Kutta 4^{ov} βαθμού με χρονικό βήμα $0,1 \text{ d}$ για τα δύο πρώτα χρονικά βήματα $0,1 \text{ d}$ και $0,2 \text{ d}$.

Από $t=0$ σε $t=0,1$ με $S_0=5$, $X_0=1$.

$$k_{1S} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S_0}{K_S + S_0} \cdot X_0 = -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{5}{0,3 + 5} \cdot 1 = -0,377$$

$$k_{1X} = \left(\mu_{\max} \cdot \frac{S_0}{K_S + S_0} - k_d \right) \cdot X_0 = \left(0,2 \cdot \frac{5}{0,3 + 5} - 0,05 \right) \cdot 1 = 0,139$$

$$k_{2S} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_S + [S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} \cdot [X_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] =$$

$$= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,377)]}{0,3 + [5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,377)]} \cdot [1 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,139] = -0,380$$

$$\begin{aligned}
k_{2X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_s + [S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} - k_d) \cdot [X_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,377)]}{0,3 + [5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,377)]} - 0,05) \cdot [1 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,139] = 0,140
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{3S} &= -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{2S}]}{K_s + [S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{2S}]} \cdot [X_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{2X}] = \\
&= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,380)]}{0,3 + [5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,380)]} \cdot [1 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,140] = -0,380
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{3X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_s + [S_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} - k_d) \cdot [X_0 + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,380)]}{0,3 + [5 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,380)]} - 0,05) \cdot [1 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,140] = 0,140
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{4S} &= -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_0 + h \cdot k_{3S}]}{K_s + [S_0 + h \cdot k_{3S}]} \cdot [X_0 + h \cdot k_{3X}] = \\
&= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[5 + 0,1 \cdot (-0,380)]}{0,3 + [5 + 0,1 \cdot (-0,380)]} \cdot [1 + 0,1 \cdot 0,140] = -0,382
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{4X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_0 + h \cdot k_{3S}]}{K_s + [S_0 + h \cdot k_{3S}]} - k_d) \cdot [X_0 + h \cdot k_{3X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[5 + 0,1 \cdot (-0,380)]}{0,3 + [5 + 0,1 \cdot (-0,380)]} - 0,05) \cdot [1 + 0,1 \cdot 0,140] = 0,141
\end{aligned}$$

Τελικά

$$S_{0,1} = S_0 + \frac{1}{6} \cdot h \cdot (k_{1S} + 2 \cdot k_{2S} + 2 \cdot k_{3S} + k_{4S}) = 5 + \frac{1}{6} \cdot 0,1 \cdot (-0,377 - 2 \cdot 0,380 - 2 \cdot 0,380 - 0,382) = 4,962$$

$$X_{0,1} = X_0 + \frac{1}{6} \cdot h \cdot (k_{1X} + 2 \cdot k_{2X} + 2 \cdot k_{3X} + k_{4X}) = 1 + \frac{1}{6} \cdot 0,1 \cdot (0,139 + 2 \cdot 0,140 + 2 \cdot 0,140 + 0,141) = 1,014$$

Με το ίδιο σκεπτικό προχωρούμε και στα επόμενα χρονικά βήματα. Συνεπώς:

Από $t=0,1$ σε $t=0,2$ με $S_{0,1}=4,962$, $X_{0,1}=1,014$, έχουμε:

$$k_{1S} = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S_{0,1}}{K_S + S_{0,1}} \cdot X_{0,1} = -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{4,962}{0,3 + 4,962} \cdot 1,014 = -0,382$$

$$k_{1X} = (\mu_{\max} \cdot \frac{S_{0,1}}{K_S + S_{0,1}} - k_d) \cdot X_{0,1} = (0,2 \cdot \frac{4,962}{0,3 + 4,962} - 0,05) \cdot 1,014 = 0,141$$

$$\begin{aligned}
k_{2S} &= -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_s + [S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} \cdot [X_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] = \\
&= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,382)]}{0,3 + [4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,382)]} \cdot [1,014 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,141] = -0,385
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{2X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_s + [S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} - k_d) \cdot [X_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,382)]}{0,3 + [4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,382)]} - 0,05) \cdot [1,014 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,141] = 0,141
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{3S} &= -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{2S}]}{K_s + [S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{2S}]} \cdot [X_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{2X}] = \\
&= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,385)]}{0,3 + [4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,385)]} \cdot [1,014 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,141] = -0,385
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{3X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]}{K_s + [S_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1S}]} - k_d) \cdot [X_{0,1} + 0,5 \cdot h \cdot k_{1X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,385)]}{0,3 + [4,962 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot (-0,385)]} - 0,05) \cdot [1,014 + 0,5 \cdot 0,1 \cdot 0,141] = 0,141
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{4S} &= -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{[S_{0,1} + h \cdot k_{3S}]}{K_s + [S_{0,1} + h \cdot k_{3S}]} \cdot [X_{0,1} + h \cdot k_{3X}] = \\
&= -\frac{0,2}{0,5} \cdot \frac{[4,962 + 0,1 \cdot (-0,385)]}{0,3 + [4,962 + 0,1 \cdot (-0,385)]} \cdot [1,014 + 0,1 \cdot 0,141] = -0,388
\end{aligned}$$

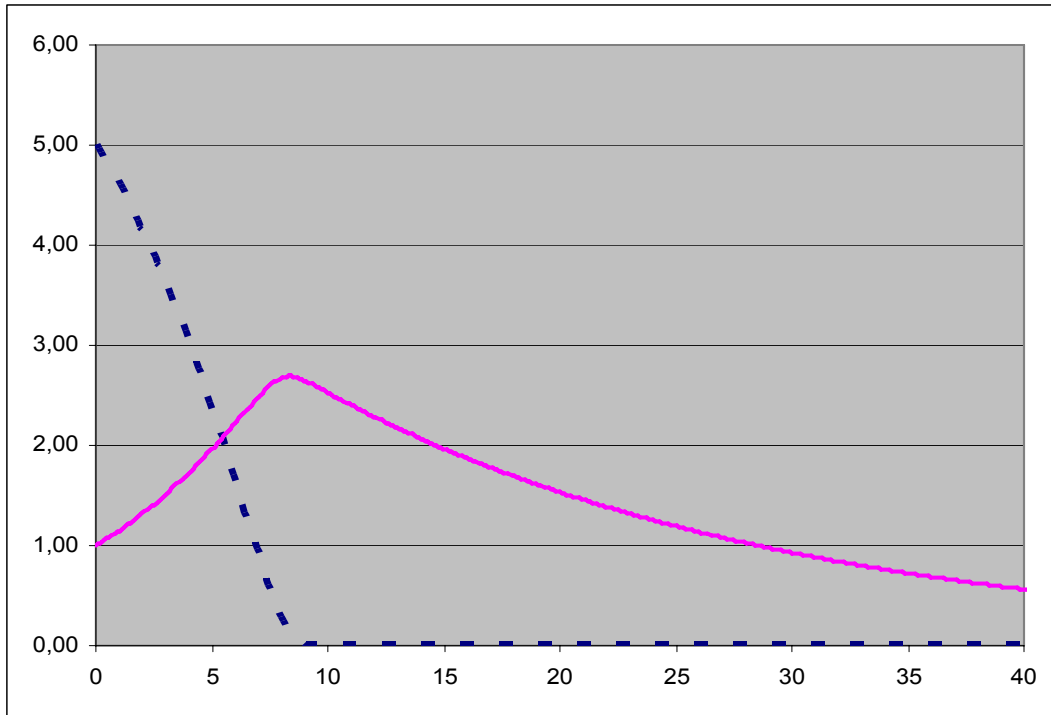
$$\begin{aligned}
k_{4X} &= (\mu_{\max} \cdot \frac{[S_{0,1} + h \cdot k_{3S}]}{K_s + [S_{0,1} + h \cdot k_{3S}]} - k_d) \cdot [X_{0,1} + h \cdot k_{3X}] = \\
&= (0,2 \cdot \frac{[4,962 + 0,1 \cdot (-0,385)]}{0,3 + [4,962 + 0,1 \cdot (-0,385)]} - 0,05) \cdot [1,014 + 0,1 \cdot 0,141] = 0,142
\end{aligned}$$

Τελικά

$$S_{0,2} = S_{0,1} + \frac{1}{6} \cdot h \cdot (k_{1S} + 2 \cdot k_{2S} + 2 \cdot k_{3S} + k_{4S}) = 4,962 + \frac{1}{6} \cdot 0,1 \cdot (-0,382 - 2 \cdot 0,385 - 2 \cdot 0,385 - 0,388) = 4,924$$

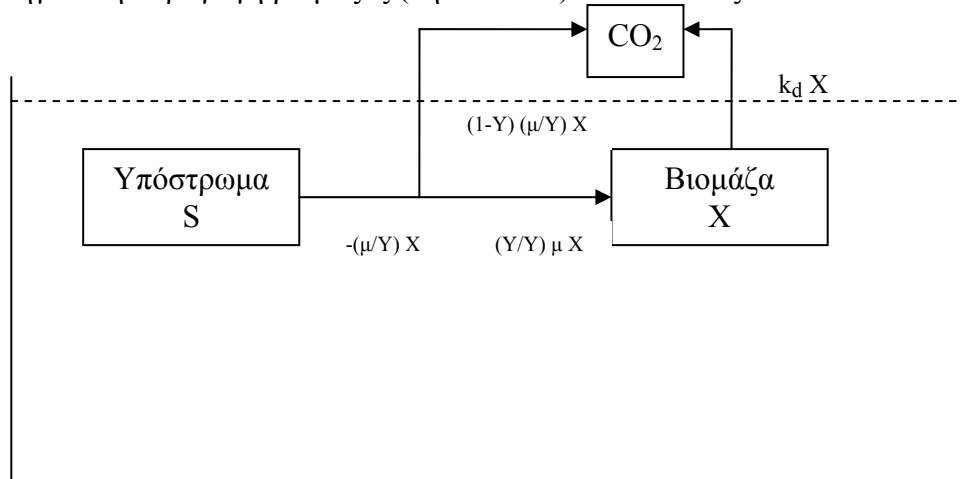
$$X_{0,2} = X_{0,1} + \frac{1}{6} \cdot h \cdot (k_{1X} + 2 \cdot k_{2X} + 2 \cdot k_{3X} + k_{4X}) = 1,014 + \frac{1}{6} \cdot 0,1 \cdot (0,141 + 2 \cdot 0,141 + 2 \cdot 0,141 + 0,142) = 1,028$$

Η συγκέντρωση του υποστρώματος και των Μ/Ο για χρονικό διάστημα 40 ημερών φαίνεται στο παρακάτω γράφημα.



Σχήμα 5. Συγκέντρωση υποστρώματος (διακεκομμένη γραμμή) και μικροβίων (συνεχής γραμμή) σε ένα σύστημα batch με αρχικές συνθήκες $S_0 = 5 \text{ mg/L}$, $X_0 = 1 \text{ mg/L}$ και τιμές σταθερών $Y = 0,5 \text{ mg biomass / mg καταναλισκόμενου υποστρώματος}$, $\mu_{\max} = 0,2 \text{ d}^{-1}$, $k_d = 0,05 \text{ d}^{-1}$, $k_s = 0,3 \text{ mg/L}$ και με χρονικό βήμα λύσης το $h=0,1 \text{ d}$. Οι τιμές του κατακόρυφου άξονα είναι mg/L .

Το σχήμα 6 περιλαμβάνει ένα πιο ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής του παραπάνω συστήματος, όπου περιλαμβάνεται και μία 3^η δεξαμενή άνθρακα, που είναι το CO_2 . Το CO_2 θεωρείται λοιπόν ότι παράγεται από το καταναλισκόμενο υπόστρωμα που δεν καταλήγει στη παραγωγή βιομάζας (δηλ. το $1-Y$) και από τους M/O που «πεθαίνουν».



Σχήμα 6. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μετατροπής του C υποστρώματος σε C βιομάζας και C αέριου μεταβολικού τελικού προϊόντος (CO_2) σε ένα σύστημα batch. Στο σύστημα αυτό θεωρείται ότι η βιομάζα που βιοαποδομείται λόγω ενδογενούς αναπνοής παράγει πλήρως CO_2 .

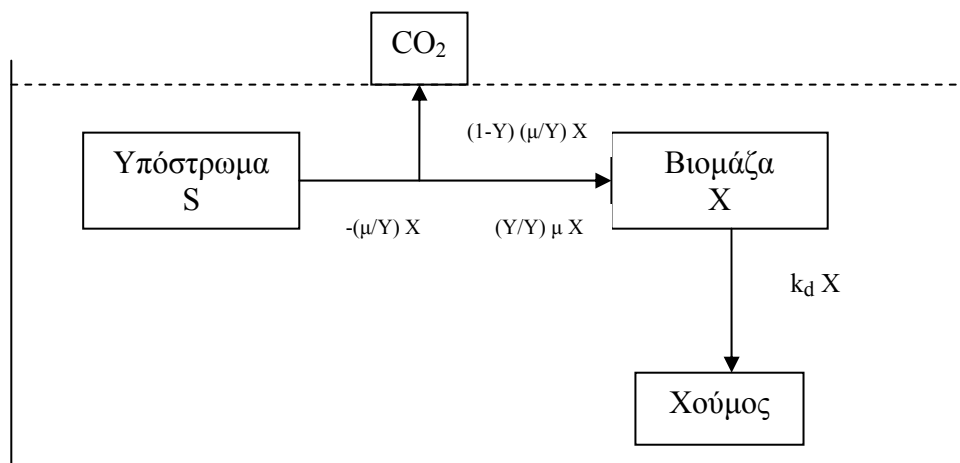
Οι εξισώσεις που θα περιελάμβαναν και την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα στο παραπάνω σύστημα θα ήταν οι εξής:

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \mu \cdot X = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} = \left(\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} - k_d\right) \cdot X$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = +(1-Y) \cdot \frac{\mu}{Y} \cdot X + k_d \cdot X = \left[\frac{(1-Y)}{Y} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} + k_d\right] \cdot X$$

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων θεωρεί ότι συνολικά η βιομάζα που αποσυντίθεται μετατρέπεται σε CO₂. Αυτό δεν είναι ακριβές. Μέρος (ή πιθανά το σύνολο) των μικροβίων που αποσυντίθενται λόγω ενδογενούς αναπνοής μετατρέπεται σε σταθεροποιημένο οργανικό υλικό το οποίο δεν βιοαποδομείται περαιτέρω. Το υπόλοιπο μετατρέπεται σε CO₂. Συνεπώς ένα εναλλακτικό διάγραμμα ροής, το οποίο περιλαμβάνει μία επιπλέον δεξαμενή σε σχέση με το σχήμα 6, απεικονίζεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μετατροπής του C υποστρώματος σε C βιομάζας, C αέριου μεταβολικού τελικού προϊόντος (CO₂) και C χούμου σε ένα σύστημα batch. Στο σύστημα αυτό θεωρείται ότι η βιομάζα που βιοαποδομείται λόγω ενδογενούς αναπνοής μετατρέπεται πλήρως σε χουμικές ουσίες, δηλ. σταθεροποιημένο οργανικό υλικό, που δεν βιοαποδομείται περαιτέρω.

Το σύστημα των εξισώσεων στην περίπτωση αυτή θα έχει τη μορφή:

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \mu \cdot X = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X$$

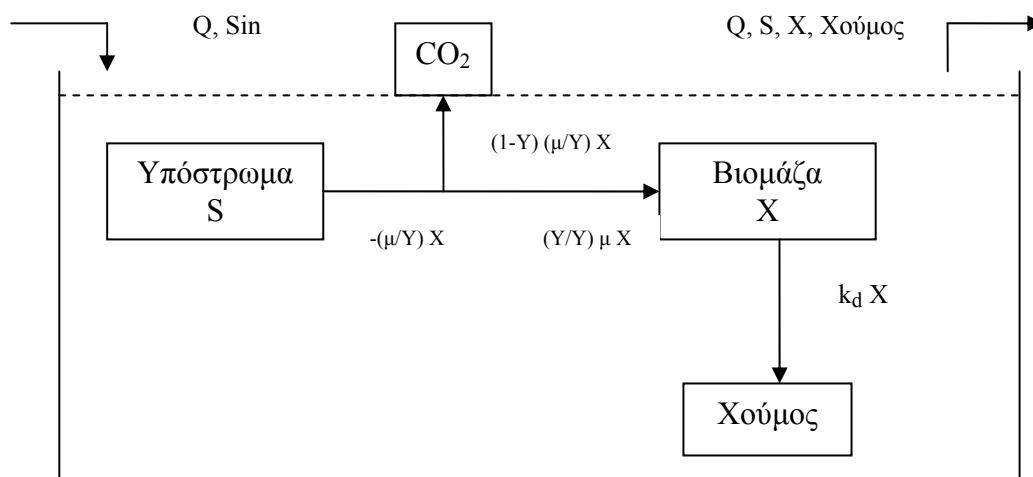
$$\frac{dX}{dt} = \left(\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} - k_d\right) \cdot X$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = +(1-Y) \cdot \frac{\mu}{Y} \cdot X = \left[\frac{(1-Y)}{Y} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S}\right] \cdot X$$

$$\frac{dX_{\text{ούμος}}}{dt} = +k_d \cdot X$$

Είναι προφανές ότι με την παραπάνω λογική, μπορεί να προσομοιωθεί οποιοδήποτε σύστημα, εφόσον καθορισθούν οι «δεξαμενές» που χρήζουν υπολογισμό και οι εισροές και εκροές στις δεξαμενές αυτές.

Τα παραπάνω είναι συστήματα batch. Μπορεί να προσομοιωθεί ομοίως και ένα σύστημα συνεχούς λειτουργίας, όπως στην περίπτωση των ΕΕΛ. Ας δούμε το σχήμα 8, όπου θεωρούμε ότι έχουμε μία δεξαμενή πλήρους μίξης (CSTR) στην οποία έχουμε εισροή και εκροή υγρού αποβλήτου. Η αρχή των δεξαμενών αυτών είναι ότι ομοιόμορφη συγκέντρωση των παραμέτρων επιτυγχάνεται εντός του συνόλου της δεξαμενής. Επίσης, η συγκέντρωση μίας παραμέτρου στην έξοδο ισούται με την (ομοιόμορφη) συγκέντρωση της εν λόγω παραμέτρου εντός της δεξαμενής.



Σχήμα 8. Διάγραμμα ροής μετατροπής του C υποστρώματος σε C βιομάζας, C αέριου μεταβολικού τελικού προϊόντος (CO₂) και C χούμου σε ένα σύστημα συνεχούς λειτουργίας. Στο σύστημα αυτό θεωρείται ότι η βιομάζα που βιοαποδομείται λόγω ενδογενούς αναπνοής μετατρέπεται σε χουμικές ουσίες, δηλ. σταθεροποιημένο οργανικό υλικό, που δεν βιοαποδομείται περαιτέρω, αλλά βγαίνει εκτός του συστήματος μέσω της εκροής.

Βάσει των παραπάνω, οι εξισώσεις ισοζυγίου μάζας διαμορφώνονται πλέον ως εξής:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{in} - S) - \left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \mu \cdot X = \frac{Q}{V} \cdot (S_{in} - S) - \frac{\mu_{max}}{Y} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot X$$

$$\frac{dX}{dt} = \left(\mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S} - k_d\right) \cdot X - \frac{Q}{V} \cdot X$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = +(1-Y) \cdot \frac{\mu}{Y} \cdot X = \left[\frac{(1-Y)}{Y} \cdot \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_S + S}\right] \cdot X$$

$$\frac{dX_{\text{ούμος}}}{dt} = +k_d \cdot X - \frac{Q}{V} \cdot [X_{\text{ούμος}}]$$

Εδώ βλέπουμε ότι εισάγεται ο όγκος του συστήματος (V) καθώς και η ροή εντός και εκτός του CSTR (Q). Προφανώς το κλάσμα Q/V είναι το αντίστροφο του υδραυλικού χρόνου παραμονής (αφού $\theta=V/Q$). Στο παραπάνω σύστημα θεωρούμε ότι οι χουμοποιημένες ενώσεις, αποτέλεσμα της ενδογενούς αναπνοής των μικροβίων, βγαίνουν εκτός του συστήματος μέσω της εκροής, που οδηγεί στη μορφή της τελευταίας εκ των παραπάνω εξισώσεων. Εξάλλου, όπως φαίνεται στο σχήμα 8, δεν υπάρχει εισροή βιομάζας και χούμου εντός του συστήματος από την εισροή των λυμάτων. Σε κάθε περίπτωση, και ανεξάρτητα από αυτό, για την αριθμητική λύση των 4 εξισώσεων, πρέπει να καθοριστούν οι αρχικές τιμές των παραμέτρων S, X, CO₂, [Χούμος] εντός του συστήματος (οι οποίες αντίστοιχα μπορούν να συμβολιστούν ως S₀, X₀, CO_{2 0}, Χούμο₀).

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων λύνεται αριθμητικά, όπως και οι προηγούμενες εξισώσεις. Αν χρησιμοποιηθεί παραδειγματικά η μέθοδος RK 4^{ov} βαθμού, τότε απαιτούνται 4 τετράδες των τιμών k (k₁,k₂,k₃,k₄ για κάθε εξίσωση ξεχωριστά).

4.2 Άλλες περιοριστικές παράμετροι

Πέραν του υποστρώματος, τη μέγιστη ανάπτυξη των Μ/Ο μπορούν να την περιορίζουν και άλλες παράμετροι όπως τα θρεπτικά συστατικά, το οξυγόνο (εφόσον πρόκειται για αερόβιους μικροοργανισμούς), η ένταση του φωτός (εφόσον έχουμε φωτοτροφικούς οργανισμούς) κ.λ.π. Οι περιοριστικές παράμετροι μπορούν να εισαχθούν στο μοντέλο ανάπτυξης των Μ/Ο χρησιμοποιώντας τη κινητική σχέση τύπου Monod.

Αν λοιπόν σε κάποιο περιβάλλον με αερόβιους Μ/Ο είναι περιοριστικό το O₂ και το υπόστρωμα (δηλ. η πηγή άνθρακα και ενέργειας), τότε ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροοργανισμών X θα έχει την παρακάτω μορφή:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} - k_d) \cdot X$$

με K_{O₂} τη συγκέντρωση του οξυγόνου στην οποία ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροβίων μ είναι το 1/2 του μεγίστου ρυθμού ανάπτυξης (και εφόσον καμία άλλη παράμετρος δεν είναι περιοριστική).

Δηλαδή, η συγκέντρωση του οξυγόνου περιορίζει ακόμα περισσότερο το μέγιστο ρυθμό ανάπτυξης αφού όταν O₂ < K_{O₂}, τότε $\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} < \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S}$.

Προφανώς, αν O₂ >> K_{O₂}, τότε έχουμε $\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \approx \frac{O_2}{O_2} = 1$ και επιστρέφουμε στην

κλασική εξίσωση του Monod με περιοριστικό μόνο το υπόστρωμα. Σε περίπτωση, παραδειγματικά, που το υπόστρωμα (πηγή άνθρακα) και το οξυγόνο δεν είναι περιοριστικά, αλλά κάποιο θρεπτικό συστατικό (π.χ. N) βρίσκεται σε περιορισμένες ποσότητες, τότε ο μέγιστος ρυθμός ανάπτυξης των Μ/Ο περιορίζεται μόνο από το θρεπτικό συστατικό που κατά τον Monod εκφράζεται ως:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} \cdot \frac{N}{K_N + N} - k_d) \cdot X$$

με K_N την συγκέντρωση του θρεπτικού συστατικού κατά την οποία ομοίως ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροβίων μ είναι το $\frac{1}{2}$ του μεγίστου ρυθμού ανάπτυξης (και εφόσον καμία άλλη παράμετρος δεν είναι περιοριστική).

Υπάρχουν περιπτώσεις που μπορεί ταυτόχρονα να είναι πολλές παράμετροι περιοριστικές, (π.χ. S, άζωτο N, φώσφορος P, οξυγόνο O_2), οπότε μπορεί να γραφεί εξίσωση της μορφής:

$$\frac{dX}{dt} = (\mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{O}{K_{O_2} + O} \cdot \frac{N}{K_N + N} \cdot \frac{P}{K_P + P} - k_d) \cdot X$$

με K_P την συγκέντρωση του φωσφόρου κατά την οποία ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροβίων μ είναι το $\frac{1}{2}$ του μεγίστου ρυθμού ανάπτυξης μ_{\max} (και εφόσον καμία άλλη παράμετρος δεν είναι περιοριστική).

4.3 Μοντέλο παραγωγής βιοαερίου από ΧΥΤΑ

Στις παραπάνω εξισώσεις το υπόστρωμα S βρίσκεται ήδη σε υδατοδιαλυτή μορφή. Δηλαδή η εξίσωση κινητικής Monod εφαρμόζεται σε υδατοδιαλυτά υποστρώματα. Στην περίπτωση όμως στερεού υλικού (δηλαδή στερεού άνθρακα) η εξίσωση δεν μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας. Πρέπει να προηγηθεί η μετατροπή του στερεού άνθρακα σε διαλυτό άνθρακα (υδρόλυση) και στη συνέχεια να εφαρμοστεί η κινητική τύπου Monod. Η υδρόλυση του στερεού άνθρακα συνήθως προσεγγίζεται με κινητική πρώτου βαθμού, ενώ τα ξεχωριστά κλάσματα άνθρακα υδρολύονται με διαφορετικούς ρυθμούς ανάλογα με τη σύσταση του αρχικού στερεού υποστρώματος.

Στη βιολογική μετατροπή λοιπόν του στερεού άνθρακα, η περιοριστική κινητική εξίσωση εκτιμάται ότι είναι η εξίσωση μετατροπής του στερεού άνθρακα σε υδατοδιαλυτό άνθρακα (Halvadakis, 1983). Με βάση την παραπάνω προσέγγιση, αναπτύσσεται το παρακάτω σύστημα μετατροπής στερεού άνθρακα σε βιοαέριου ($CO_2 + CH_4$) σε ένα αναερόβιο σύστημα, όπως είναι ένας χώρος υγειονομικής ταφής απορριμμάτων.

Γίνονται λοιπόν οι παρακάτω παραδοχές:

- Ο αρχικός στερεός άνθρακας αποτελείται από το γρήγορα, μέτρια και αργά υδρολύμενο τμήμα.
- Η υδρόλυση είναι η περιοριστική διεργασία της βιοαποδόμησης συνολικά και ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού.
- Οι ρυθμοί υδρόλυσης ανά στερεό κλάσμα άνθρακα είναι αντίστοιχα k_1 , k_2 , k_3 σε μονάδες d^{-1} . Θεωρούμε ότι η υδρόλυση είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των M/O. Στην πραγματικότητα, η υδρόλυση είναι μικροβιακή διεργασία και εξαρτάται – τουλάχιστον εν μέρει – από τη συγκέντρωση των υδρολυτικών M/O, που παράγουν τα απαραίτητα υδρολυτικά ένζυμα.

Σε ένα σύστημα batch λοιπόν, έστω ότι εισάγουμε τη χρονική στιγμή $t=0$ 10 kg στερεού άνθρακα, 50% του οποίου είναι ταχέως υδρολυόμενο, το 25% μετρίως υδρολυόμενο και το υπόλοιπο πολύ αργά υδρολυόμενο. Παραδειγματικά, τα υπολείμματα φαγητών αναμένεται να ανήκουν στην πρώτη κατηγορία, το χαρτί και τα υπολείμματα κήπων μάλλον στη δεύτερη κατηγορία ενώ οργανικά κλάσματα όπως το ξύλο και τα δέρματα στην τρίτη κατηγορία.

Οι εξισώσεις που κυριαρχούν σε ένα τέτοιο αερόβιο σύστημα κομποστοποίησης, όπου το οξυγόνο και τα θρεπτικά συστατικά δεν είναι περιοριστικά, και στο οποίο παράγεται τελικά CO_2 , ζωντανή βιομάζα (X) και χούμος (που εδώ ορίζεται ως το προϊόν λύσης της βιομάζας) είναι οι εξής:

$$\frac{dC_{sr}}{dt} = -k_{hr} \cdot C_{sr} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = -k_{hm} \cdot C_{sm} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{ss}}{dt} = -k_{hs} \cdot C_{ss} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \sum_{i=r}^{m,s} k_{hi} \cdot C_{Si} - \frac{1}{Y} \cdot \left[\mu_{max} \cdot \frac{C_{aq}}{K_s + C_{aq}} \right] \cdot X \quad (4)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \left\{ \mu_{max} \cdot \frac{C_{aq}}{K_s + C_{aq}} - k_d \right\} \cdot X \quad (5)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \frac{(1-Y)}{Y} \cdot \mu_{max} \cdot \left[\frac{C_{aq}}{K_s + C_{aq}} \right] \cdot X \quad (6)$$

$$\frac{dC_{\chi\acute{o}\mu\omicron\varsigma}}{dt} = k_d \cdot X \quad (7)$$

C_{sr} , C_{sm} , C_{ss} : στερεός άνθρακας (γρήγορα, μεσαία και αργά υδρολυόμενος αντίστοιχα).

k_{hr} , k_{hm} , k_{hs} : σταθερές υδρόλυσης κινητικής πρώτου βαθμού των τριών κλασμάτων στερεού άνθρακα, αντίστοιχα (γρήγορα, μετρίως και αργά υδρολυόμενου).

C_{aq} : υδατοδιαλυτό υπόστρωμα των μικροοργανισμών (διαλυτός C) και το προϊόν υδρόλυσης των στερεών ανθράκων.

C_X : άνθρακας βιομάζας

C_{CO_2} : άνθρακας παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα

Y : τιμές 0,5-0,7 mg C biomass / mg C (καταναλισκόμενου) διαλυτού υποστρώματος για αερόβια περιβάλλοντα ή 0,05-0,1 mg C biomass / mg C (καταναλισκόμενου) διαλυτού υποστρώματος για αναερόβια περιβάλλοντα

$1-Y$: αποτελούν τα mg CO_2 / mg C καταναλισκόμενου υποστρώματος. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι αν καταναλωθεί 1 mg υποστρώματος, το $Y\%$ μετατρέπεται σε βιομάζα και το $(1-Y)\%$ μετατρέπεται σε CO_2 (ή άλλα παραπροϊόντα, όπως π.χ. μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα για τα μεθανογενή βακτήρια, οξικό οξύ για οξυγενή βακτήρια κ.λ.π.).

Άλλες παράμετροι όπως έχουν οριστεί παραπάνω. Το παραπάνω σύστημα, αφού οι αρχικές τιμές είναι τιμές μάζας μπορεί να εκφραστεί στη συνέχεια με μονάδες μάζας / χρόνο.

Το παραπάνω σύστημα μπορεί να αναπτυχθεί και στην περίπτωση που έχουμε συνεχή είσοδο απορριμμάτων (δηλ. στερεού άνθρακα) στο ΧΥΤΑ μας. Στην περίπτωση αυτή, οι εξισώσεις (1), (2), (3) θα διαμορφώνονταν ως εξής:

$$\frac{dC_{sr}}{dt} = C_{sr_in} - k_{hr} \cdot C_{sr} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = C_{sm_in} - k_{hm} \cdot C_{sm} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{ss}}{dt} = C_{ss_in} - k_{hs} \cdot C_{ss} \quad (3)$$

όπου C_{sr_in} , C_{sm_in} και C_{ss_in} , αντίστοιχα, είναι οι σταθερές εισροές ανθράκων από την κάθε κατηγορία (δηλαδή, γρήγορα, μετρίως και αργά υδρολυόμενα). Αυτές είναι σταθερές τιμές (π.χ. 6 tonne/d) που απλά εισάγονται απευθείας στην αριθμητική λύση. Οι υπόλοιπες εξισώσεις (4) έως (7) ισχύουν όπως είναι.

4.4. Υδρόλυση στερεού άνθρακα C_s

Στο μοντέλο παραγωγής βιοαερίου του κεφαλαίου 4.3, παρουσιάζεται η κινητική υδρόλυσης των στερεών ως κινητική πρώτου βαθμού που εξαρτάται μόνο από το ίδιο το υπόστρωμα. Θεωρήθηκε δηλαδή ότι:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_h \cdot C_s$$

με C_s τον στερεό άνθρακα και k_h την αντίστοιχη σταθερά υδρόλυσής του. Παρόλα αυτά και η υδρόλυση αυτή μπορεί να παρουσιαστεί με τη μορφή της εξίσωσης τύπου Monod, όπως περιλαμβάνεται στον Haug, 1993, pp. 339 και βασίζεται στην κινητική των υδρολυτικών ενζύμων. Μία τελικώς προτεινόμενη εξίσωση που περιγράφει την υδρόλυση του στερεού είναι η:

$$\frac{dC_s}{dt} = -\frac{k \cdot A_v \cdot X}{K_x + X}$$

dC_s/dt : ρυθμός υδρόλυσης του στερεού άνθρακα (σε μονάδες μάζας / χρόνο)

k : μέγιστος ρυθμός υδρόλυσης του στερεού υποστρώματος που λαμβάνει χώρα σε υψηλές μικροβιακές συγκεντρώσεις (σε περίσσεια μικροβίων), d^{-1}

K_x : συντελεστής ημίσειας ταχύτητας που είναι η συγκέντρωση των μικροοργανισμών στην οποία ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ίσος με $k/2$ (mg βιομάζας / kg υποστρώματος)

X: συγκέντρωση μικροοργανισμών στο μέσο, (mg βιομάζας / kg υποστρώματος)
 A_v: διαθέσιμη επιφάνεια ανά μοναδιαίο όγκο ή ανά μοναδιαία μάζα υποστρώματος (π.χ. σε m² / kg)

Όμοια με πριν, υψηλές τιμές X (X >> K_X) καταλήγουν σε μηδενικού βαθμού κινητική όσον αφορά τη μικροβιακή συγκέντρωση, αφού:

$$dC_s / dt = -k \cdot A_v$$

Όταν X << K_X, τότε μιλάμε για κινητική πρώτου βαθμού όσον αφορά τη μικροβιακή συγκέντρωση αφού τότε:

$$dC_s / dt = - (k/K_X) \cdot A_v \cdot X$$

Με βάση την παραπάνω θεώρηση, βλέπουμε ότι ο ρυθμός υδρόλυσης ενός στερεού υποστρώματος δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ίδιου του υποστρώματος, αλλά μόνο από τους Μ/Ο και την επιφάνεια ανά μονάδα όγκου ή μάζας του υποστρώματος. Αυτή η επιφάνεια μπορεί να παραμένει ίδια αλλά μάλλον θα μεγαλώνει κατά την βιοαποδόμηση. Οπότε θα περίμενε κανείς ότι ο ρυθμός υδρόλυσης αυξάνεται όσο περνάει ο χρόνος.

Κατά τη γνώμη του γράφοντος, πρέπει και η συγκέντρωση του υποστρώματος να εισέρχεται στην εξίσωση περιγραφής του ρυθμού υδρόλυσης, όπως επίσης και η συγκέντρωση των μικροοργανισμών. Δηλαδή, η εξίσωση του ρυθμού υδρόλυσης θα πρέπει μάλλον να έχει την μορφή:

$$\frac{dC_s}{dt} = - \frac{k \cdot C_s \cdot X}{K_x + X}$$

με παράγοντες όπως ορίστηκαν προηγουμένως. Μία απλοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωσης (ισχύει όταν K_X >> X), δηλαδή σε περιβάλλοντα περιοριστικά σε Μ/Ο είναι η:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k_A \cdot C_s \cdot X$$

όπου k_A = k / K_X.

Σε περιπτώσεις περίσσειας μικροοργανισμών, όπως μπορεί να συμβαίνει στα προχωρημένα στάδια της βιολογικής αποδόμησης, όταν οι Μ/Ο έχουν επιτυχώς αναπτυχθεί και δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα. Στην περίπτωση αυτή, ισχύει:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k \cdot C_s$$

που είναι η γνωστή κινητική πρώτου βαθμού όσον αφορά το στερεό άνθρακα.

4.5. Απλοποιημένο μοντέλο βιοαποδόμησης στερεού υποστρώματος

Σε μία απλοποιημένη μορφή της βιοαποδόμησης του στερεού υποστρώματος, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η υδρόλυση του στερεού άνθρακα είναι συνήθως το περιοριστικό βήμα στην όλη κινητική μετατροπής του στερεού άνθρακα σε βιομάζα και αέρια παραπροϊόντα. Συνεπώς, μπορούμε να μην χρησιμοποιήσουμε την πλήρη μορφή της κινητικής Monod κατά τη μετατροπή του υδατοδιαλυτού άνθρακα σε βιομάζα και αέρια παραπροϊόντα. Μπορεί να θεωρηθεί δηλαδή είτε κινητική μηδενικού βαθμού (αν θεωρηθεί ότι ο υδατοδιαλυτός άνθρακας είναι σε περίσσεια και δεν περιορίζει την ανάπτυξη) ή πρώτου βαθμού (όσον αφορά τον υδατοδιαλυτό άνθρακα). Έτσι, παραδειγματικά, για 2 κλάσματα στερεού άνθρακα σε σύστημα batch, μπορούμε να έχουμε τις εξής εξισώσεις:

Υδατοδιαλυτός άνθρακας μη περιοριστικός

$$\frac{dC_{sr}}{dt} = -k_{hr} \cdot C_{sr} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = -k_{hm} \cdot C_{sm} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \sum_{i=r}^m k_{hi} \cdot C_{s_i} - k_{AC} \quad (3)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = Y \cdot k_{AC} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = (1 - Y) \cdot k_{AC} \quad (5)$$

Υδατοδιαλυτός άνθρακας περιοριστικός

$$\frac{dC_{sr}}{dt} = -k_{hr} \cdot C_{sr} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = -k_{hm} \cdot C_{sm} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \sum_{i=r}^m k_{hi} \cdot C_{s_i} - k_A \cdot C_{aq} \quad (3)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = Y \cdot k_A \cdot C_{aq} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = (1 - Y) \cdot k_A \cdot C_{aq} \quad (5)$$

Προσοχή παραπάνω στις διαφορετικές μονάδες των σταθερών k_{AC} , k_A .

Η k_{AC} έχει μονάδες mg καταναλισκόμενου υποστρώματος / d.

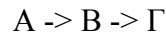
Η σταθερά k_A έχει μονάδες d^{-1} ή ορθότερα mg καταναλισκόμενου υποστρώματος / mg υποστρώματος * d.

Τέλος, η σταθερά Y έχει προφανώς μονάδες mg παραγόμενης βιομάζας / mg καταναλισκόμενου υποστρώματος, ενώ η σταθερά $1-Y$ έχει μονάδες mg παραγόμενου CO_2 / mg καταναλισκόμενου υποστρώματος.

5. Αναλυτικές λύσεις

5.1. Διαδοχικές αντιδράσεις

Ένα κλασσικό φαινόμενο στην περιβαλλοντική μηχανική είναι οι διαδοχικές αντιδράσεις / μετατροπές. Έστω λοιπόν ότι έχουμε τις αντιδράσεις:



Με μετατροπή A σε B με κινητική α' βαθμού και ρυθμό k_1

Με μετατροπή B σε Γ με κινητική α' βαθμού και ρυθμό k_2

Οι εξισώσεις που κυριαρχούν είναι οι παρακάτω, θεωρώντας ότι πλήρως η A μετατρέπεται σε B. Δηλαδή, όση ποσότητα A μειώνεται, η ίδια ποσότητα B δημιουργείται:

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

$$\frac{dB}{dt} = k_A \cdot A - k_B \cdot B \quad (2)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_B \cdot B \quad (3)$$

Το παραπάνω απλό σύστημα διαδοχικών εξισώσεων μπορεί να λυθεί αλγεβρικά (αλλά και αριθμητικά όπως θα δούμε στη συνέχεια). Ας δούμε πως εξάγονται οι αλγεβρικές λύσεις των παραπάνω εξισώσεων.

Για την εξίσωση (1) η αλγεβρική λύση είναι σχετικά απλή και είναι η παρακάτω:

$$A = A_0 \cdot e^{-k_A \cdot t} \quad (4)$$

Για την εξίσωση (2), η αλγεβρική λύση προκύπτει ως εξής:

$$\frac{dB}{dt} = k_A \cdot A - k_B \cdot B = k_A \cdot A_0 \cdot e^{-k_A \cdot t} - k_B \cdot B$$

$$\frac{dB}{dt} + k_B \cdot B = k_A \cdot A_0 \cdot e^{-k_A \cdot t}$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να λυθεί με απλή αλλαγή των μεταβλητών.

$$Y = B \cdot e^{k_B \cdot t}$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dB}{dt} \cdot e^{k_B \cdot t} + B \cdot k_B \cdot e^{k_B \cdot t} = k_A \cdot A_0 \cdot e^{-k_A \cdot t} \cdot e^{k_B \cdot t}$$

$$\frac{dY}{dt} = k_A \cdot A_0 \cdot e^{(k_B - k_A) \cdot t}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^Y dY &= k_A \cdot A_0 \int_0^t e^{(k_B - k_A)t} \cdot dt \\
Y &= \frac{k_A \cdot A_0}{k_B - k_A} \cdot (e^{(k_B - k_A)t} - 1) \\
B \cdot e^{k_B t} &= \frac{k_A \cdot A_0}{k_B - k_A} \cdot (e^{(k_B - k_A)t} - 1) \\
B &= \frac{k_A \cdot A_0}{k_B - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \tag{5}
\end{aligned}$$

Στην περίπτωση που η αρχική τιμή του B (η B₀) είναι μεγαλύτερη του 0 τότε η ολοκληρωμένη λύση της εξίσωσης είναι η:

$$B = \frac{k_A \cdot A_0}{k_B - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) + B_0 \cdot e^{-k_B t} \tag{6}$$

Για την περίπτωση του Γ, η μεθοδολογία εξαγωγής της αλγεβρικής λύσης του Γ είναι η παρακάτω και βασίζεται στο νόμο διατήρησης της μάζας. Στην περίπτωση που η αρχική τιμή του Γ είναι 0, τότε:

$$A_0 = A + B + \Gamma \Rightarrow \Gamma = A_0 - A - B$$

Θεωρείται δηλαδή ότι το A₀ οποιαδήποτε στιγμή είναι το άθροισμα των μαζών των A+B+Γ, αφού το A μετατρέπεται πλήρως σε B και το B πλήρως σε Γ.

$$\begin{aligned}
\Gamma &= A_0 \cdot \left[1 - e^{-k_A t} - \frac{k_A}{k_B - k_A} \cdot (e^{-k_A t} - e^{-k_B t}) \right] \Rightarrow \\
\Gamma &= A_0 \cdot \left[1 - \frac{k_B}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_A t} + \frac{k_A}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_B t} \right] \Rightarrow \\
\Gamma &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{k_B}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_A t} + \frac{k_A}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_B t} \right) \tag{7}
\end{aligned}$$

Σε περίπτωση που οι αρχικές τιμές των B και Γ είναι μεγαλύτερες του 0, τότε η εξίσωση παίρνει την παρακάτω ολοκληρωμένη μορφή.

$$\Gamma = A_0 \cdot \left(1 - \frac{k_B}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_A t} + \frac{k_A}{k_B - k_A} \cdot e^{-k_B t} \right) + B_0 \cdot (1 - e^{-k_B t}) + \Gamma_0 \tag{8}$$

Η εξίσωση (6) είναι χαρακτηριστική για την εκτίμηση της έλλειψης οξυγόνου σε ένα ποτάμι. Δηλαδή η τιμή B είναι ίση με την έλλειψη οξυγόνου (όχι τη συγκέντρωση). Η έλλειψη δημιουργείται από την κατανάλωση οξυγόνου λόγω της βιολογικής οξείδωσης

οργανικής μάζας συγκέντρωσης A. Συγχρόνως, η έλλειψη οξυγόνου μειώνεται λόγω του ατμοσφαιρικού αερισμού, που αποτελεί το δεύτερο τμήμα της εξίσωσης (6).

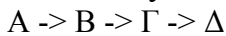
Τυπικό επίσης σύστημα διαδοχικών εξισώσεων, που θεωρούνται ότι ακολουθούν α' βαθμού κινητική, είναι το σύστημα της νιτροποίησης της αμμωνίας, το οποίο είναι:



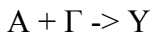
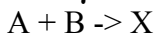
Το σχήμα στη συνέχεια δείχνει τις συγκεντρώσεις των 3 παραπάνω μορφών αζώτου θεωρώντας ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις των νιτρωδών και νιτρικών είναι 0 και η σταθερά k_1 ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$) είναι ίση με 2 k_2 ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)

Οι παραπάνω λύσεις βασίζονται στο διαδοχικό σύστημα $A \rightarrow B \rightarrow \Gamma$, θεωρώντας ότι πλήρως το A μετατρέπεται σε B (δηλαδή αν χάνεται ένα gr A, τότε δημιουργείται ένα gr B) και το B μετατρέπεται πλήρως σε Γ. Φυσικά, θεωρούνται κινητικές πρώτου βαθμού. Αλγεβρικές λύσεις υπάρχουν επίσης και συστήματα όπως τα παρακάτω.

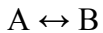
Πολλαπλές διαδοχικές αντιδράσεις



Ανταγωνιστικές αντιδράσεις



Αντίστροφες αντιδράσεις



5.2. Σύστημα κανονικών διαφορικών εξισώσεων

Βάσει του παραπάνω παραδείγματος, είναι προφανές ότι μπορεί να γραφεί μία σειρά εξισώσεων για κάθε χημικό είδος ή για το ίδιο είδος στις διάφορες μορφές του. Παράδειγμα, αν σε ένα οικοσύστημα υπάρχουν n είδη που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τότε ο ρυθμός μεταβολής των μαζών των n ειδών αυτών μπορεί να υπολογιστεί από τις παρακάτω κανονικές διαφορικές εξισώσεις:

$$\frac{dc_1}{dt} = f_1(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = f_2(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = f_3(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$$

...

$$\frac{dc_n}{dt} = f_n(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$$

όπου οι τιμές c είναι μονάδες ρυθμού μάζας (π.χ. kg/d). Η λύση ενός συστήματος όπως το παραπάνω απαιτεί ότι η αρχικές συνθήκες πρέπει να είναι γνωστές στα αρχικά σημεία. Στη συνέχεια οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό

των κλίσεων για κάθε έναν από τους αγνώστους. Αυτές οι εκτιμήσεις των κλίσεων χρησιμοποιούνται για να προβλεφθούν οι τιμές των αγνώστων παραμέτρων ($c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$) σε ένα νεώτερο χρόνο. Η λύση του παραπάνω συστήματος η κανονικών διαφορικών εξισώσεων με χρήση συγκεκριμένων αριθμητικών μεθόδων θα περιγραφεί στη συνέχεια.

5.3. Μετασχηματισμοί Laplace για αναλυτική λύση διαδοχικών βιοκινητικών εξισώσεων

Έστω ότι έχουμε το παρακάτω απλοποιημένο σύστημα εξισώσεων σε ένα αερόβιο κομποστοποίησης στερεών αποβλήτων, που περιγράφει τη μετατροπή του στερεού άνθρακα σε διαλυτό άνθρακα και στη συνέχεια πλήρως σε CO_2 .

$$\frac{dC_{sr}}{dt} = -k_{hr} \cdot C_{sr} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{sm}}{dt} = -k_{hm} \cdot C_{sm} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{ss}}{dt} = -k_{hs} \cdot C_{ss} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \sum_{i=r}^{m,s} k_{hi} \cdot C_{s_i} - k_{aq} \cdot C_{aq} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_{aq} \cdot C_{aq} \quad (5)$$

Το σύστημα είναι απλοποιημένο διότι θεωρεί ότι η μείωση του υποστρώματος προς βιομάζα και CO_2 ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού ως προς το υπόστρωμα. Αυτό υπονοεί ότι το υδατοδιαλυτό υπόστρωμα είναι περιοριστικό στην ανάπτυξη των Μ/Ο. Θεωρούμε όμως ότι η σταθερά k_{aq} είναι αρκετά μεγαλύτερη των σταθερών των ρυθμών υδρόλυσης του στερεού άνθρακα, που σημαίνει ότι τελικά η υδρόλυση του στερεού άνθρακα είναι περιοριστική. Δηλαδή ισχύει ότι $k_{aq} \gg k_{hr}, k_{aq} \gg k_{hm}, k_{aq} \gg k_{hs}$.

Επίσης, το παραπάνω απλοποιημένο σύστημα θεωρεί ότι η βιομάζα μετά την ενδογενή αναπνοή θα μετατραπεί πλήρως σε CO_2 . Για αυτό το λόγο δεν εισέρχεται η συγκέντρωση της βιομάζας στο σύστημα των εξισώσεων, αφού θεωρούμε ότι πλήρως ο υδατοδιαλυτός άνθρακας θα μετατραπεί (αργά ή γρήγορα) σε CO_2 είτε απευθείας είτε μέσω της παραγωγής βιομάζας που τελικά και αυτή μέσω ενδογενούς αναπνοής θα παράξει CO_2 . Για αυτό τον λόγο δεν εμφανίζεται η σταθερά Y (mg biomass / mg substrate) αφού θεωρείται ότι τελικώς είναι ίση με 0. Άρα $1-Y = 1$, το οποίο ενσωματώνεται, και συνεπώς δεν εμφανίζεται, στην εξίσωση 5.

Το παραπάνω σύστημα εξισώσεων μπορεί να λυθεί αναλυτικά, όπως φαίνεται στη συνέχεια. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν δεν απαιτείται η πολυπλοκότητα της αριθμητικής

λύσης, αν και κανένας δεν μπορεί να αποτρέψει τη χρήση μίας αριθμητικής λύσης απευθείας (ακόμα και αν υπάρχει αναλυτική λύση).

Οι αναλυτικές λύσεις είναι τελικώς:

$$C_{sr_t} = C_{sr0} \cdot e^{-k_{hr} \cdot t} \quad (6)$$

$$C_{sm_t} = C_{sm0} \cdot e^{-k_{hm} \cdot t} \quad (7)$$

$$C_{ss_t} = C_{ss0} \cdot e^{-k_{hs} \cdot t} \quad (8)$$

$$C_{aq_t} = C_{aq0} \cdot e^{-k_{aq} \cdot t} + C_{sr0} \cdot k_{hr} \cdot \frac{(e^{-k_{hr} \cdot t} - e^{-k_{aq} \cdot t})}{k_{aq} - k_{hr}} + C_{sm0} \cdot k_{hm} \cdot \frac{(e^{-k_{hm} \cdot t} - e^{-k_{aq} \cdot t})}{k_{aq} - k_{hm}} + C_{ss0} \cdot k_{hs} \cdot \frac{(e^{-k_{hs} \cdot t} - e^{-k_{aq} \cdot t})}{k_{aq} - k_{hs}} \quad (9)$$

$$C_{co2_t} = C_{aq0} \cdot (1 - e^{-k_{aq} \cdot t}) + \left[C_{sr0} \cdot \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq} - k_{hr}} \right) \cdot e^{-k_{hr} \cdot t} + \left(\frac{k_{hr}}{k_{aq} - k_{hr}} \right) \cdot e^{-k_{aq} \cdot t} \right] + \left[C_{sm0} \cdot \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq} - k_{hm}} \right) \cdot e^{-k_{hm} \cdot t} + \left(\frac{k_{hm}}{k_{aq} - k_{hm}} \right) \cdot e^{-k_{aq} \cdot t} \right] + \left[C_{ss0} \cdot \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq} - k_{hs}} \right) \cdot e^{-k_{hs} \cdot t} + \left(\frac{k_{hs}}{k_{aq} - k_{hs}} \right) \cdot e^{-k_{aq} \cdot t} \right]$$

όπου ο δείκτης 0 στις παραπάνω παραμέτρους υπονοεί την αρχική τιμή της αντίστοιχης παραμέτρου (τιμή στην χρονική στιγμή $t=0$), ενώ ο δείκτης t υπονοεί την τιμή της κάθε παραμέτρου (σε μονάδες μάζας).