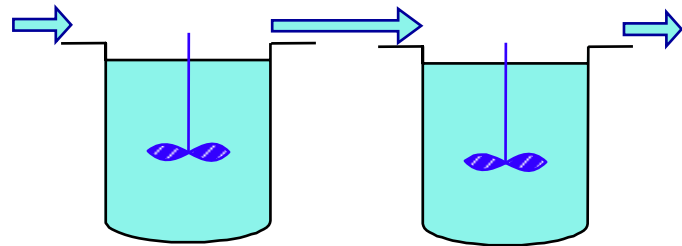
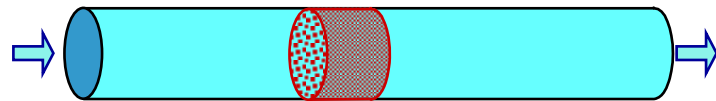


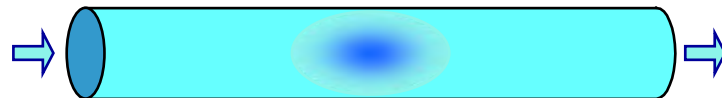
# Modelli di sistemi idrodinamici a flusso continuo



CSTR in serie



Plug Flow



Sistema diffusivo

## ❑ *CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor*

- Ambiente di reazione a contenuto spazialmente omogeneo.

## ❑ *CSTR in cascata*

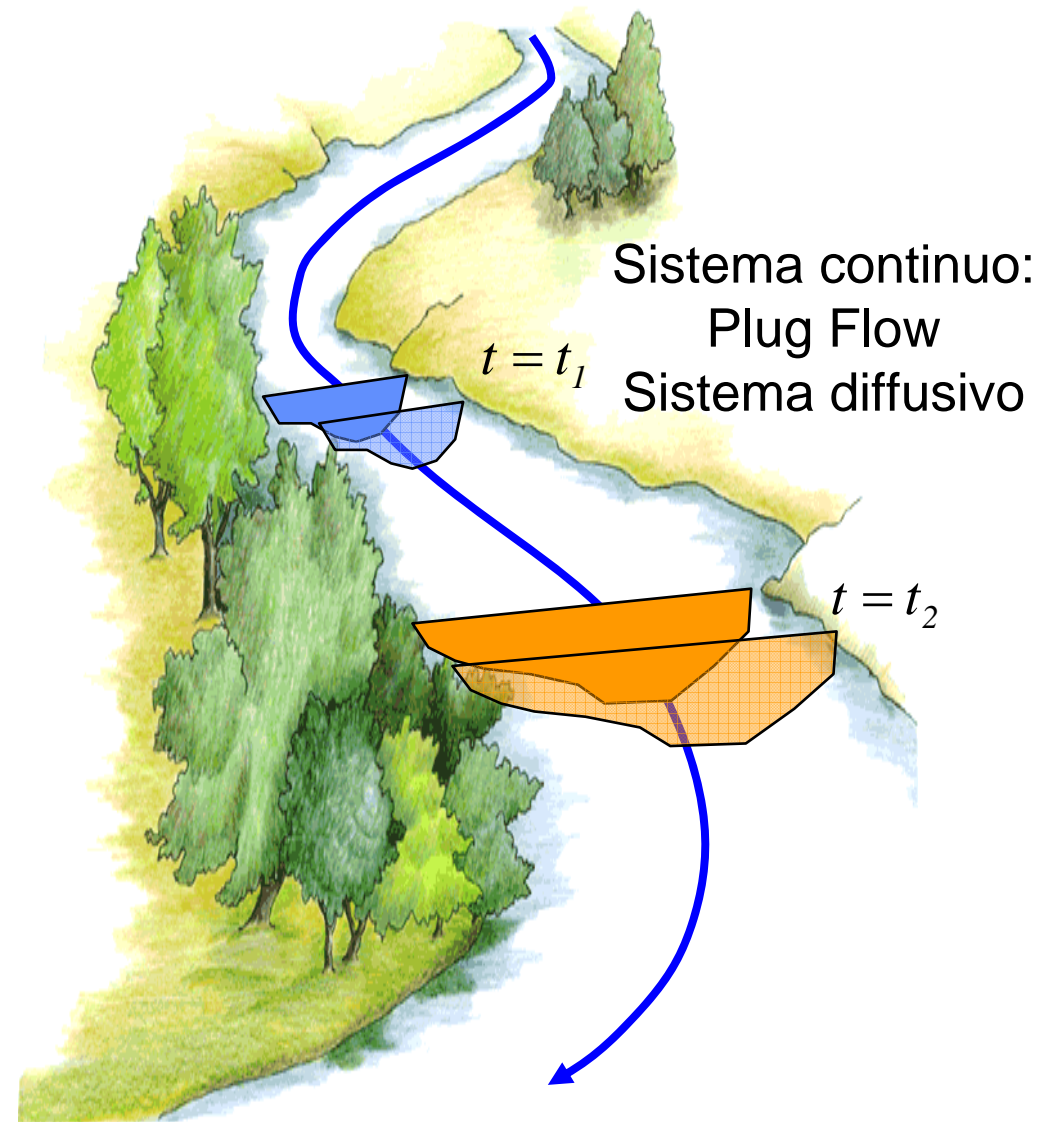
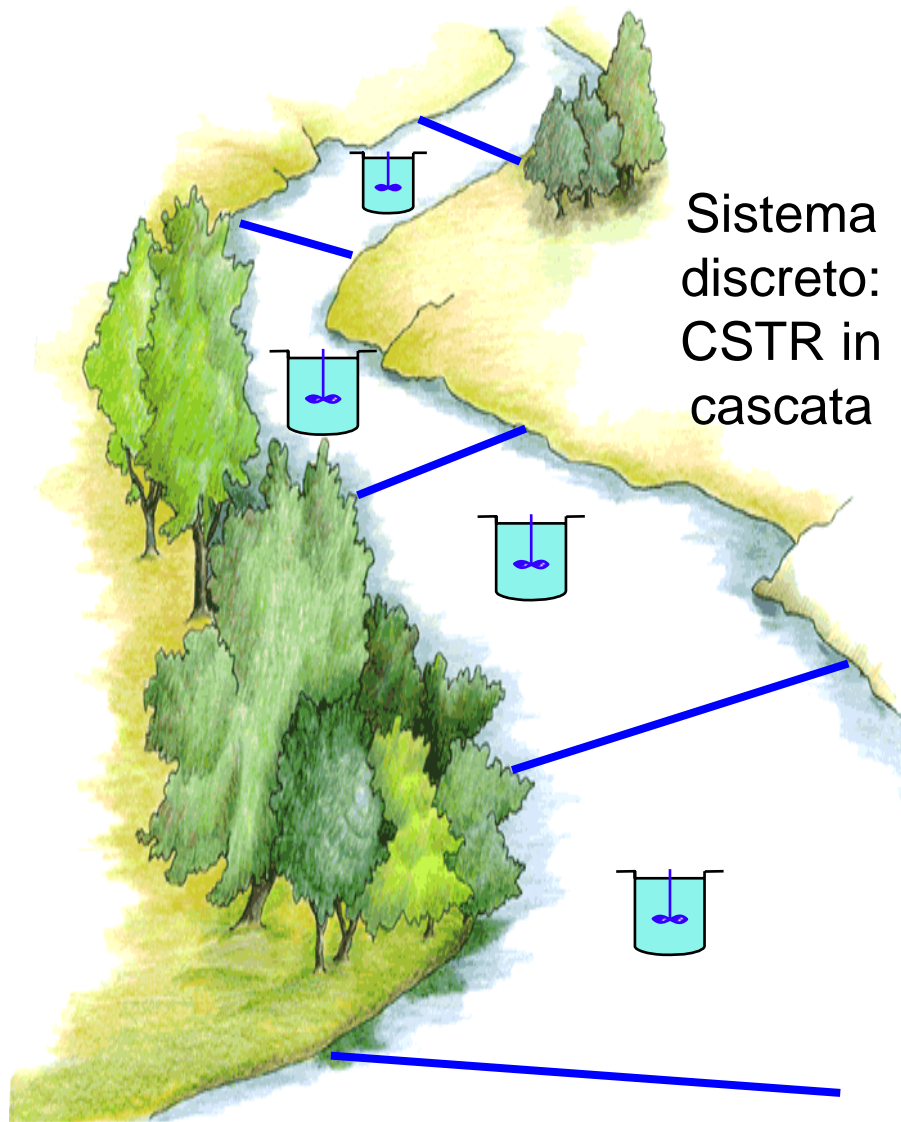
- L'ingresso di ciascun reattore è dato dall'uscita del precedente
- Permette il frazionamento del carico e migliora il rendimento di rimozione

## ❑ *Plug Flow: nessun mescolamento fra gli elementi di fluido.*

- La reazione si basa sul tempo di scorrimento del fluido attraverso il reattore
- E' spesso una buona approssimazione del regime idrodinamico dei corsi d'acqua naturali o depuratori di grandi dimensioni

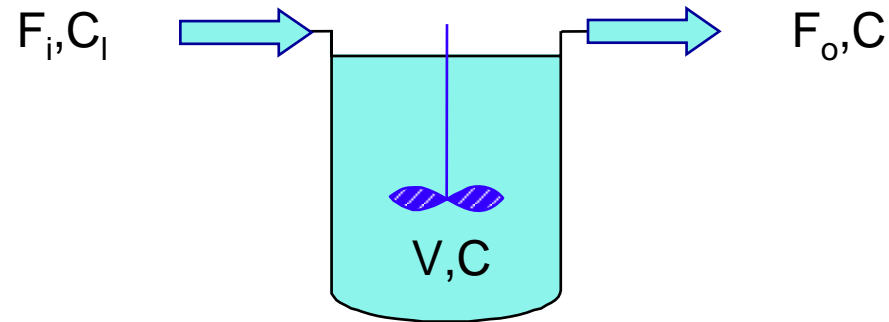
## ❑ *Sistema diffusivo: Plug flow con diffusione*

# Modellazione del sistema fluviale



# CSTR

- Il fluido è costantemente mescolato, perciò il contenuto è spazialmente omogeneo: la concentrazione è la stessa in ogni punto ed è uguale a quella di uscita



*Bilancio totale di massa*

$$\frac{dV}{dt} = F_i - F_o$$

*Bilancio di massa per componente*

$$\frac{d(VC)}{dt} = F_i C_i - F_o C + f(C)$$

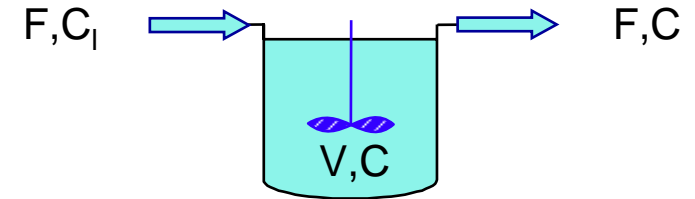
↑  
ingresso

↑  
uscita

↑  
trasformazione

# CSTR a volume costante

- Se il volume è mantenuto costante il bilancio totale di massa si riduce a  $F_i = F_o = F$



- Il bilancio di massa per la componente disciolta ( $C$ ) diventa

$$V \frac{dC}{dt} = FC_i - FC + Vf(C)$$

- che diviene, dividendo per  $V$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{F}{V} C_i - \frac{F}{V} C + f(C) = \overset{\text{ingresso}}{\downarrow} qC_i - \overset{\text{uscita}}{\downarrow} qC + \overset{\text{cinetica}}{\downarrow} f(C)$$

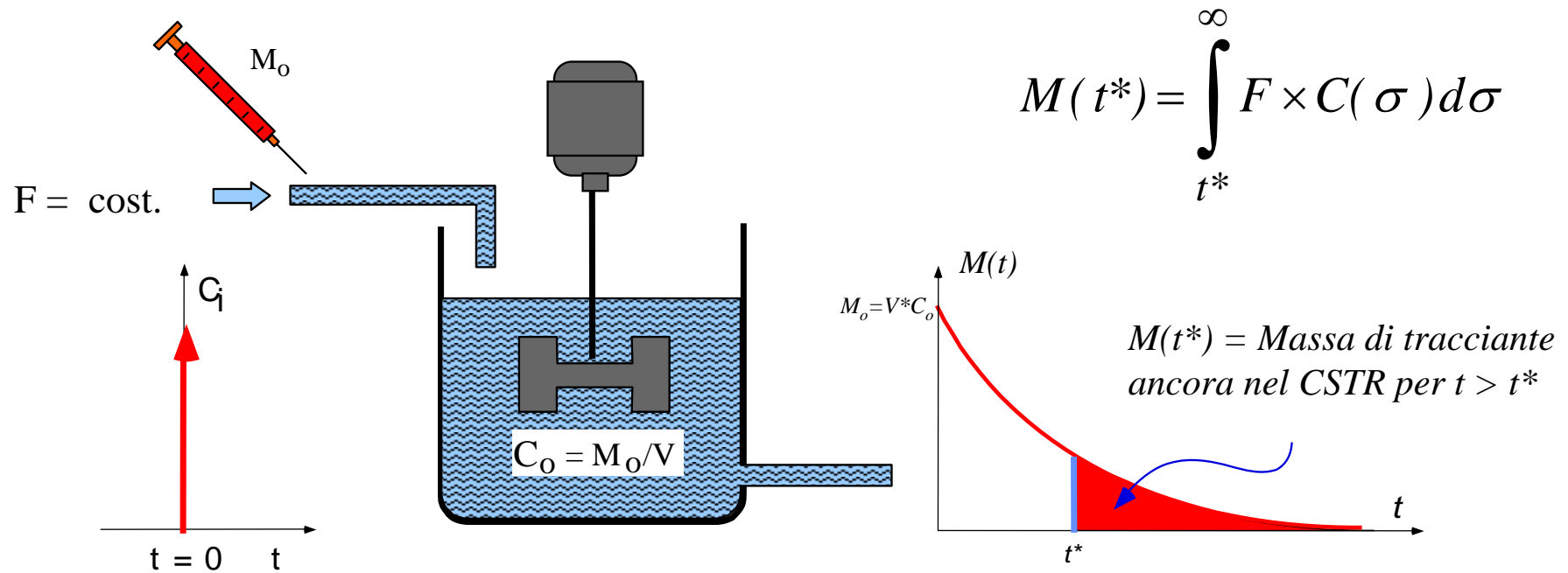
- Avendo definito  $q = F/V =$  rateo di diluizione ed il suo reciproco

$$\theta = \frac{V}{F} = \frac{1}{q} = \text{tempo di ritenzione}$$

# Significato del tempo di ritenzione $\vartheta$

- $\vartheta$  = Tempo medio di residenza nel reattore delle particelle di sostanza inerte ( $k = 0$ ) disciolta

$M_0$  = massa inerte iniettata @  $t = 0$   
 $C_0 = M_0/V$  = concentrazione @  $t = 0$

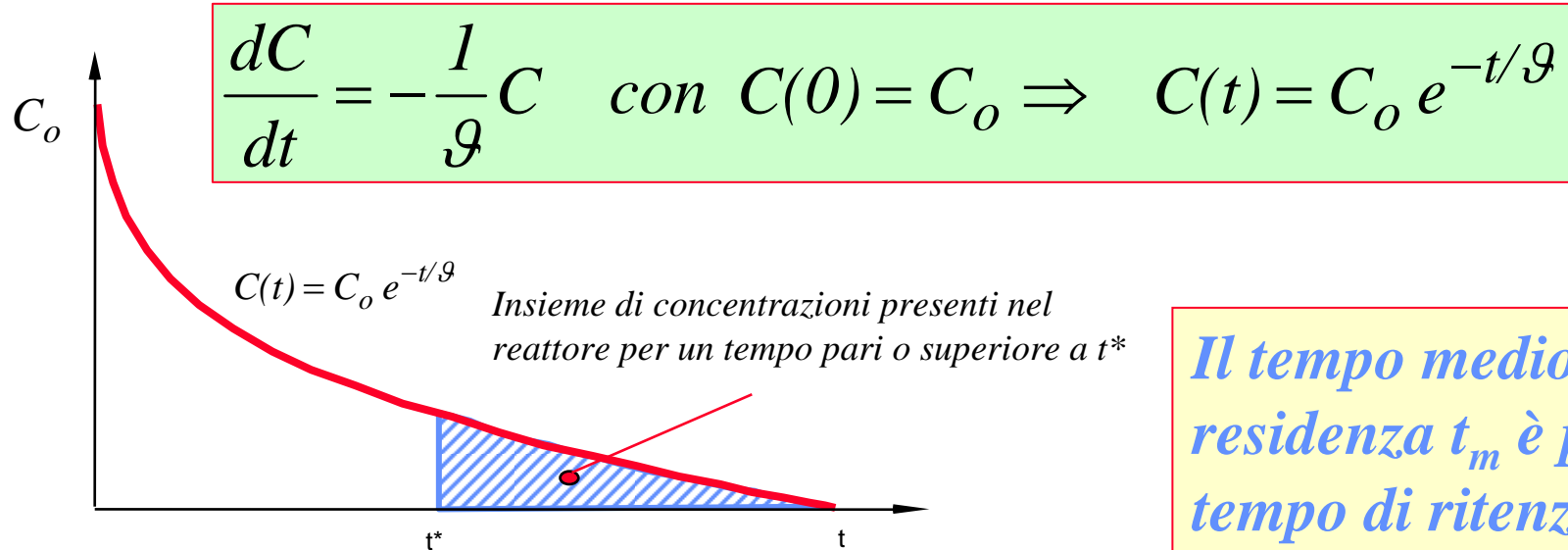


Immissione impulsiva di una massa di tracciante inerte  $M_0$  in un tempo infinitesimo  $\delta t$

L'andamento della concentrazione in uscita dal reattore diminuisce nel tempo a causa della diluizione

# Tempo medio di residenza = $\mathcal{G}$

- La dinamica della diluizione, nel caso di impulso inerte in ingresso ( $C_i = 0$  per  $t > 0+$ ), è



*Il tempo medio di residenza  $t_m$  è pari al tempo di ritenzione  $\mathcal{G}$*

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-t/\mathcal{G}} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\mathcal{G}} dt} = \frac{-\mathcal{G} t e^{-t/\mathcal{G}} \Big|_0^{\infty} + \mathcal{G} \int_0^{\infty} e^{-t/\mathcal{G}} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\mathcal{G}} dt} = \mathcal{G}$$

dato che  $t e^{-t/\mathcal{G}} \Big|_0^{\infty} = 0$

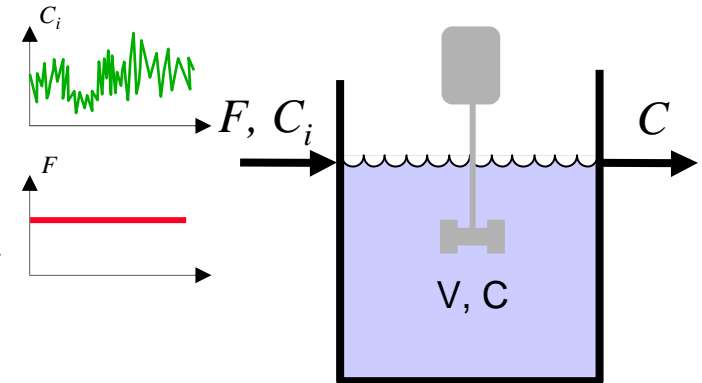
Integrando per parti  $\int_0^{\infty} t e^{-t/\mathcal{G}} dt = -\mathcal{G} \int_0^{\infty} t d(e^{-t/\mathcal{G}}) = -\mathcal{G} t e^{-t/\mathcal{G}} \Big|_0^{\infty} + \mathcal{G} \int_0^{\infty} e^{-t/\mathcal{G}} dt = \mathcal{G} \int_0^{\infty} e^{-t/\mathcal{G}} dt$

# Quale ingresso per il CSTR?

## Concentrazione

- Sistemi naturali, per i quali la variazione di  $C_i$  è la grandezza primaria
- Talvolta può essere associata a variazioni di portata
- Se la portata è costante, si ha un sistema *lineare*

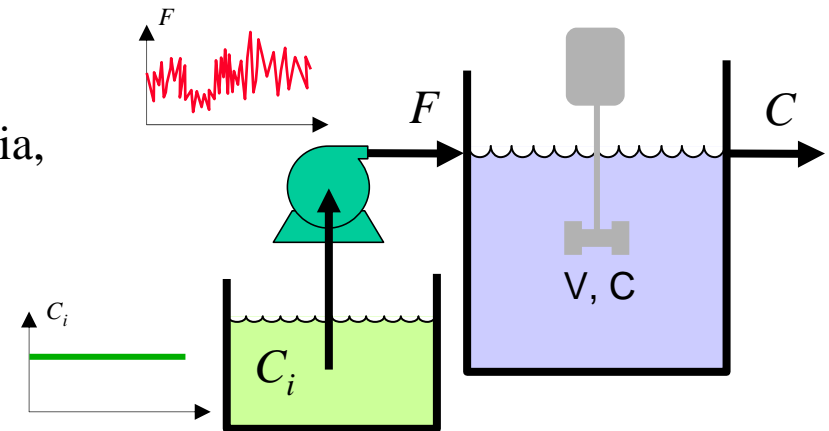
$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{F}{V} + k\right)C + \frac{F}{V}C_i$$



## Portata

- Processi di depurazione
- Generalmente la portata è la variabile primaria, mentre la variazione di concentrazione può essere vista come un disturbo

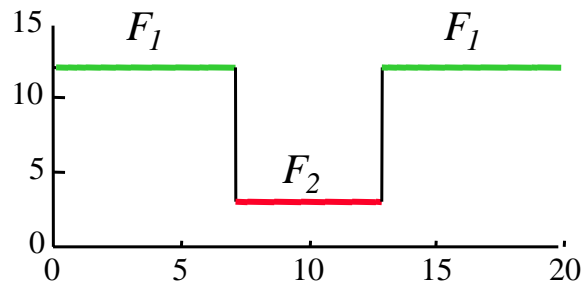
$$\frac{dC}{dt} = \left(\frac{C_i - C}{V}\right)F - kC$$



# Dinamica del CSTR con ingresso in portata

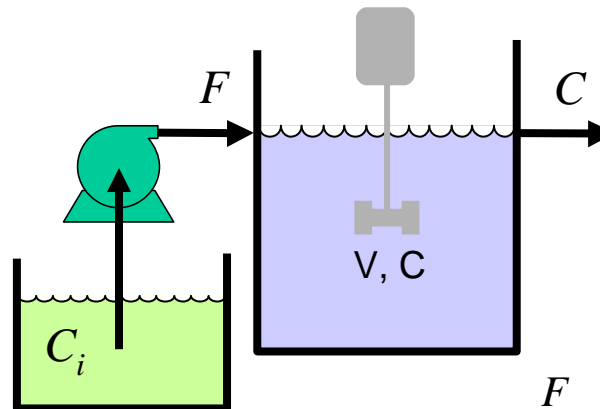
- Se la variabile di ingresso è la portata  $F$  anziché dalla concentrazione di ingresso, il sistema è **nonlineare e tempo-variante** perché l'ingresso  $F$  entra nel sistema in modo moltiplicativo rispetto allo stato  $C$ .

In questo caso la portata  $F$  è la variabile di controllo



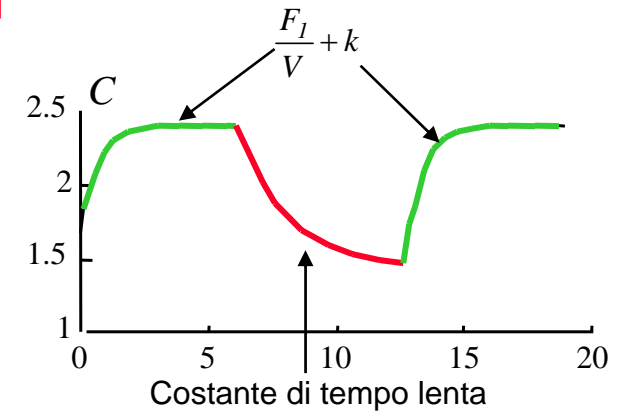
$$\frac{dC}{dt} = \frac{F}{V} C_i - \frac{F}{V} C - kC$$

ingresso
stato  
↓
↓



Comportamento Asimmetrico

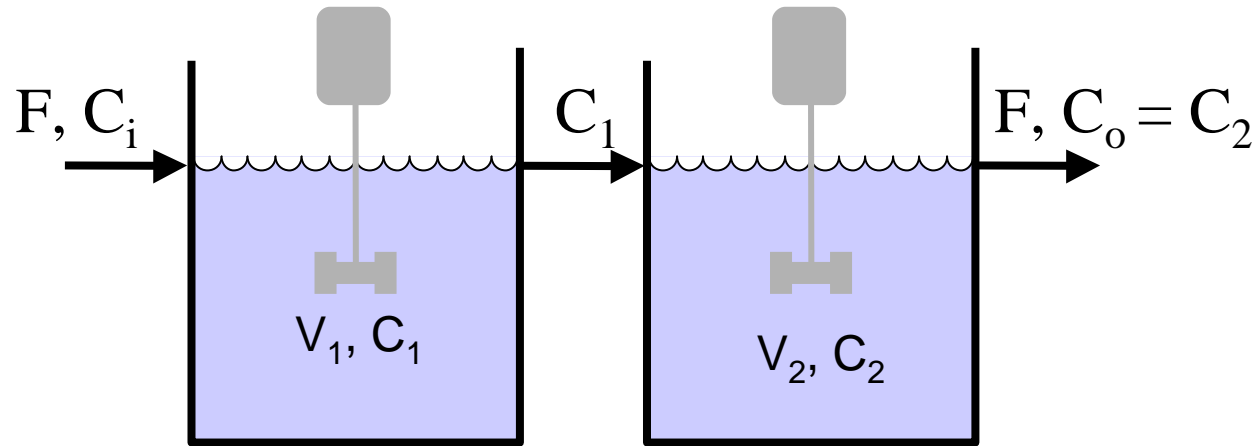
↓  
Costante di tempo veloce



- A regime  $C$  dipende sia dalla portata che dalla cinetica

$$\bar{C} = \frac{\frac{F}{V}}{\frac{F}{V} + k} C_i$$

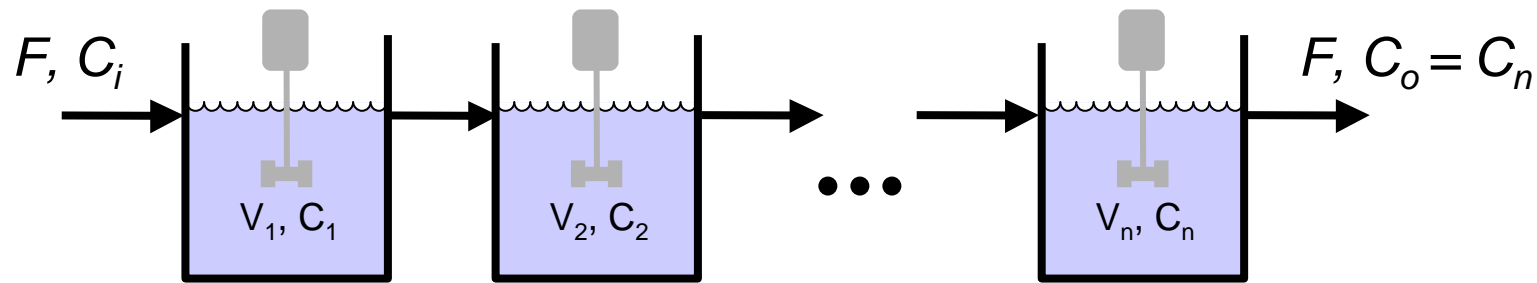
## 2 CSTR in serie con cinetica del primo ordine



$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= \frac{F}{V_1} C_i - \frac{F}{V_1} C_1 - kC_1 \\ \frac{dC_2}{dt} &= \frac{F}{V_2} C_1 - \frac{F}{V_2} C_2 - kC_2 \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{F}{V_1} - k & 0 \\ \frac{F}{V_2} & -\frac{F}{V_2} - k \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F}{V_1} \\ 0 \end{bmatrix} C_i$$

$$\lambda_1 = -\frac{F}{V_1} - k \quad \lambda_2 = -\frac{F}{V_2} - k \quad \lambda_1, \lambda_2 < 0$$

## n CSTR in serie

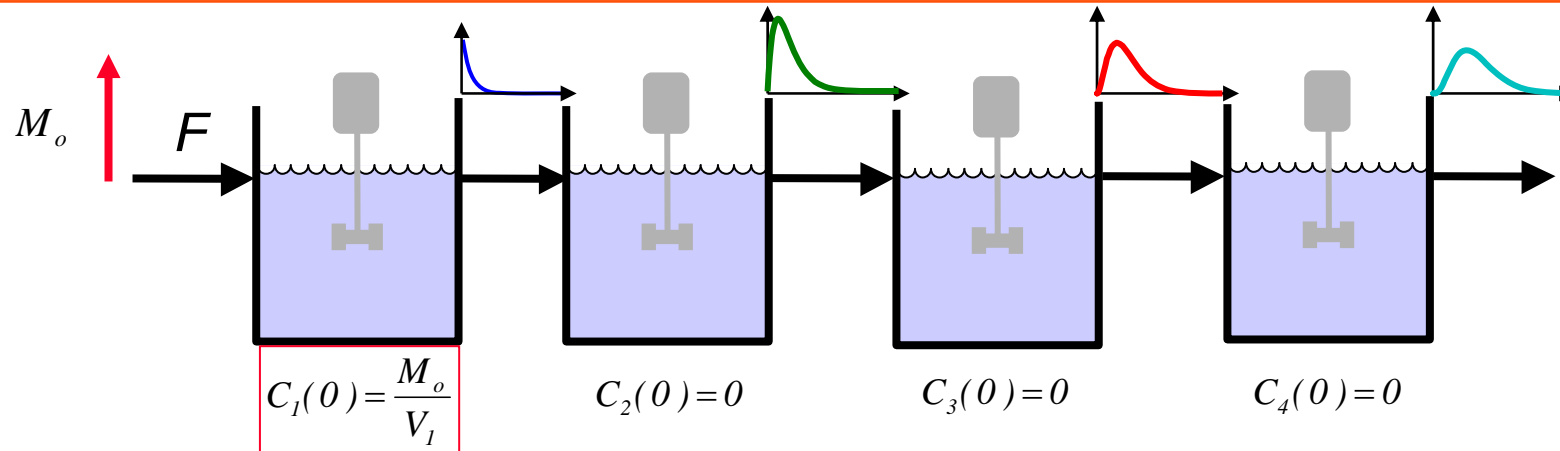


$$\begin{aligned}
 \frac{dC_1}{dt} &= \frac{F}{V_1} C_i - \frac{F}{V_1} C_1 - kC_1 \\
 \frac{dC_2}{dt} &= \frac{F}{V_2} C_1 - \frac{F}{V_2} C_2 - kC_2 \\
 &\dots\dots\dots \\
 \frac{dC_n}{dt} &= \frac{F}{V_n} C_{n-1} - \frac{F}{V_n} C_n - kC_n
 \end{aligned}
 \quad \rightarrow \quad
 \begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dots \\ \dot{C}_n \end{bmatrix} = 
 \begin{bmatrix} -\frac{F}{V_1} - k & 0 & \dots & 0 \\ \frac{F}{V_2} & -\frac{F}{V_2} - k & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{F}{V_n} & -\frac{F}{V_n} - k \end{bmatrix} \times 
 \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} + 
 \begin{bmatrix} \frac{F}{V_1} \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} C_i$$

Solamente la diagonale e la sotto-diagonale contengono elementi non nulli, perciò gli autovalori coincidono con gli elementi diagonali

$$\lambda_1 = -\frac{F}{V_1} - k \quad \lambda_2 = -\frac{F}{V_2} - k \quad \lambda_n = -\frac{F}{V_n} - k \quad \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n < 0$$

# Risposta impulsiva della cascata di CSTR

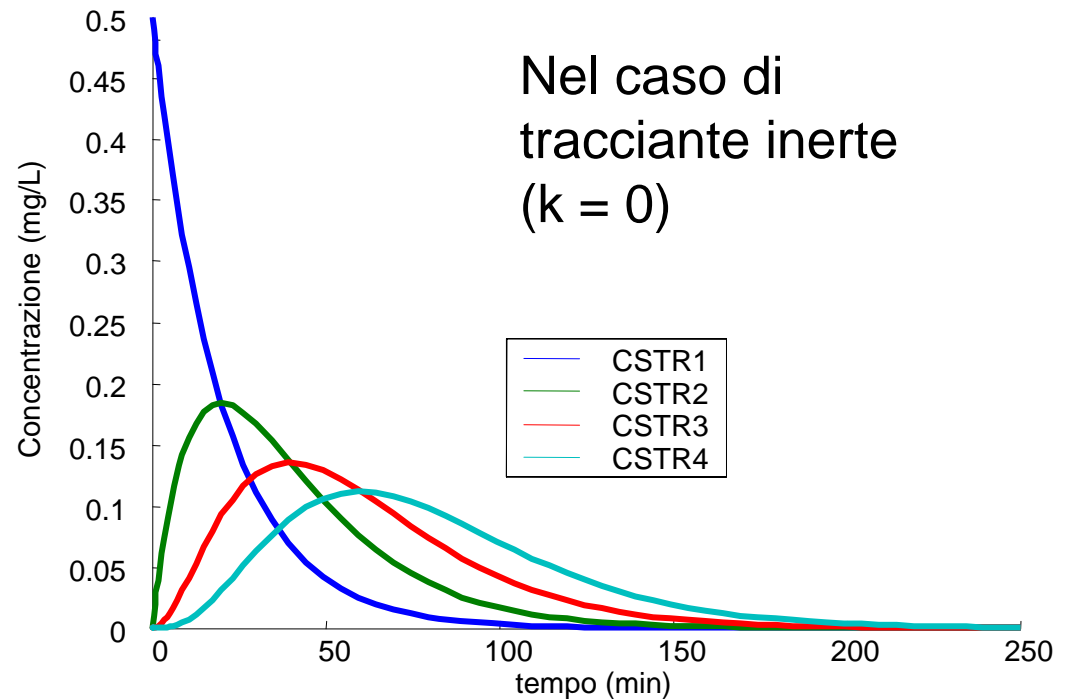


La massa  $M_o$  viene iniettata **solo nel primo** CSTR che perciò parte da condizioni iniziali non nulle  $C_o = M_o/V_1$

Gli altri sono scarichi  $C_n=0$

L'impulso si propaga ritardando il picco a causa della dinamica di ciascun CSTR, dato dalla diluizione

$$q_n = F_n/V_n$$

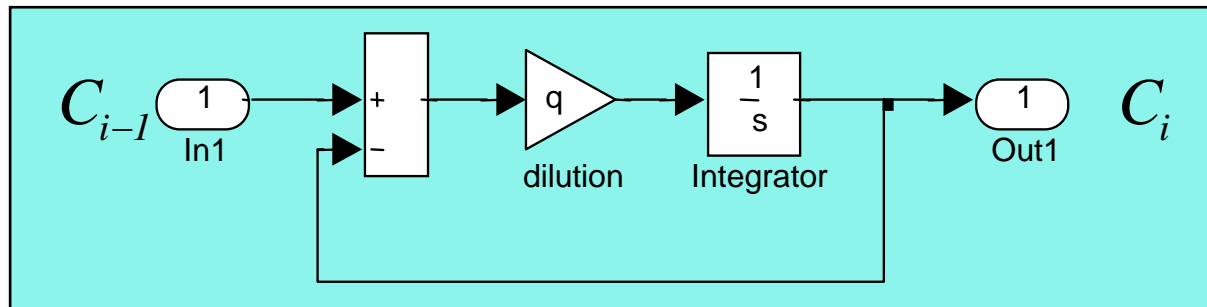


# Modellazione della catena di CSTR

- ❑ Ciascun CSTR è descritto dall'equazione

$$\frac{dC_i}{dt} = -q_i C_i + q_i C_{i-1}$$

- ❑ che può essere realizzato dal sistema seguente



- ❑ La simulazione dell'impulso si realizza
  - Imponendo la condizione iniziale del **primo** integratore pari a  $C_o = M_o/V$ , dove  $M_o$  è la massa iniettata
  - Ponendo  $C_{\text{ingresso}} = 0$
  - Ponendo a zero le condizioni iniziali di tutti gli altri integratori

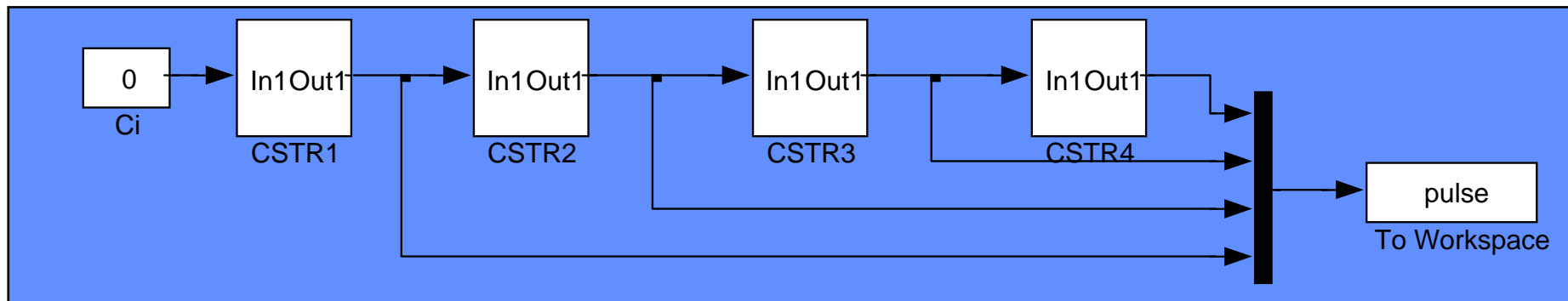
# Realizzazione Matlab/Simulink della cascata

```
clear;close all
Mo=10; % Quantità iniettata (mg)
V=20; % Volume di ciascun CSTR (L)
Co=Mo/V; % Concentrazione iniziale nel CSTR #1
F=1; % Portata (L/min)
q=F/V; % Rateo di diluizione
tfin=250; % tempo di simulazione (min)
[t,x,y]=sim('CSTR_cascata',tfin);
figure(1)
plot(t,pulse(:,4),t,pulse(:,3),t,pulse(:,2),t,pulse(:,1))
legend('CSTR1','CSTR2','CSTR3','CSTR4')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Concentrazione (mg/L)')
```

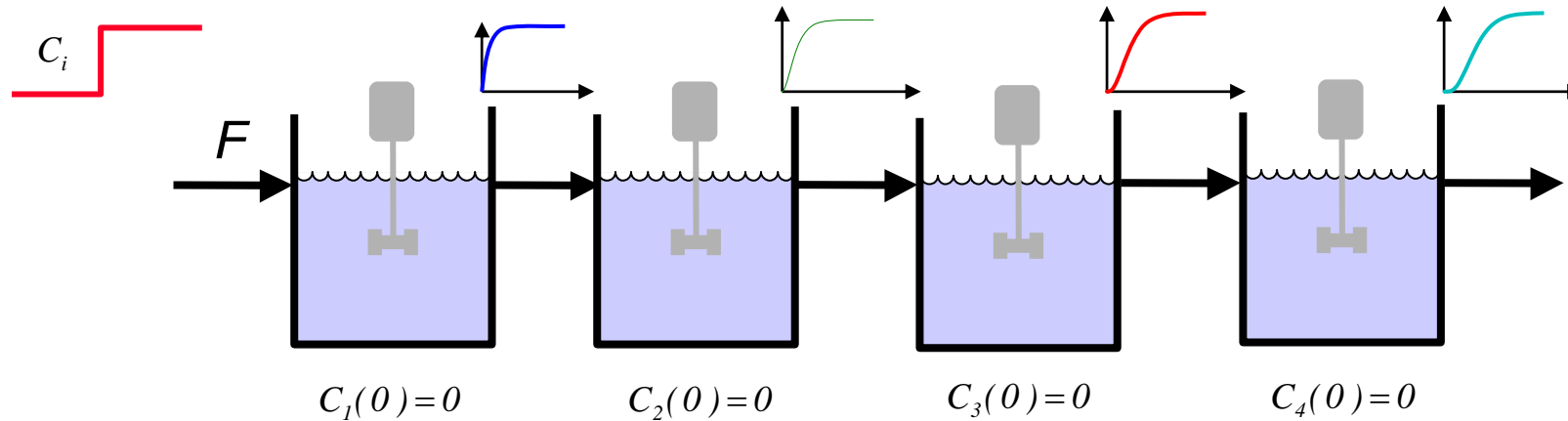
Programma di  
lancio in Matlab



Modello in Simulink



# Risposta al gradino della cascata di CSTR

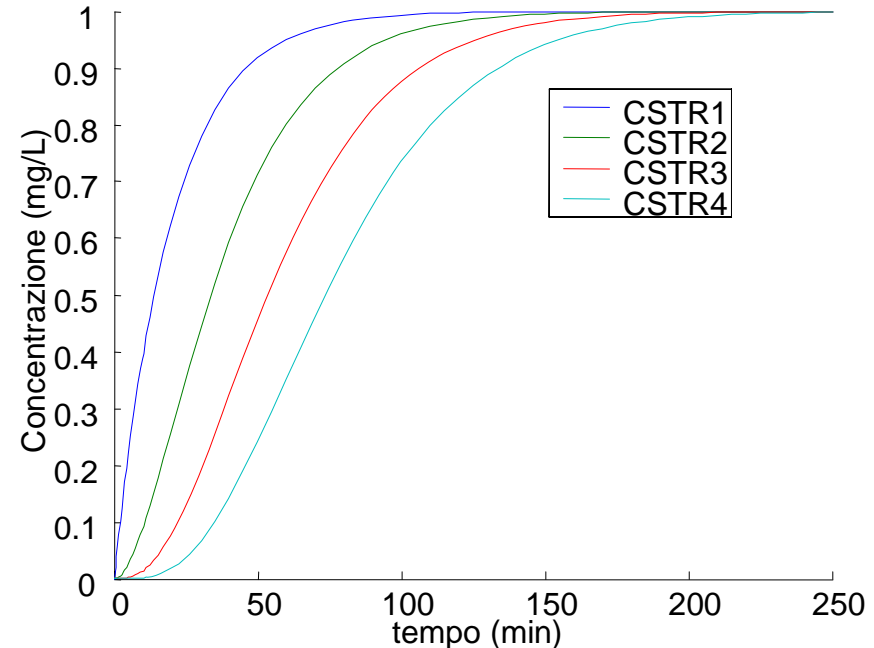


Ciascun CSTR produce in uscita un gradino che tende al valore di ingresso

Il gradino si propaga lungo la cascata con "inerzia" crescente

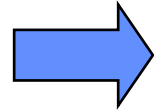
Il tempo di propagazione è funzione della dinamica di ciascun CSTR, attraverso il tempo di ritenzione

$$\mathcal{G} = \frac{1}{q}$$



# Implementazione completa Matlab/Simulink

Introduzione  
dello **switch**  
per  
commutare  
dal caso  
'**Impulso**'  
al caso  
'**Step**'



Il modello  
Simulink rimane  
lo stesso

```
clear;close all
input_mode='step';
V=20;    % Volume di ciascun CSTR (L)
F=1;     % Portata (L/min)
q=F/V;   % Rateo di diluizione
switch input_mode
case 'pulse'
    Mo=10;    % Quantità iniettata (mg)
    Co=Mo/V;  % Concentrazione iniziale nel CSTR #1
    Ci=0;     % niente in ingresso
case 'step'
    Ci=1;     % concentrazione in ingresso per t>0
    Co=0;     % Tutti i CSTR partono da 0
end
tfin=250;
[t,x,y]=sim('CSTR_cascata',tfin);
figure(1)
plot(t,pulse(:,4),t,pulse(:,3),t,pulse(:,2),t,pulse(:,1))
legend('CSTR1','CSTR2','CSTR3','CSTR4')
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Concentrazione (mg/L)')
```

# Analisi stazionaria della cascata di CSTR

- La struttura a  $n$  CSTR in cascata è più vantaggiosa di un solo reattore a parità di rapporto fra le concentrazioni di ingresso e di uscita

$$\frac{C_o}{C_i} = \beta = \left( \frac{1}{1 + k\mathcal{G}_n} \right)^n$$

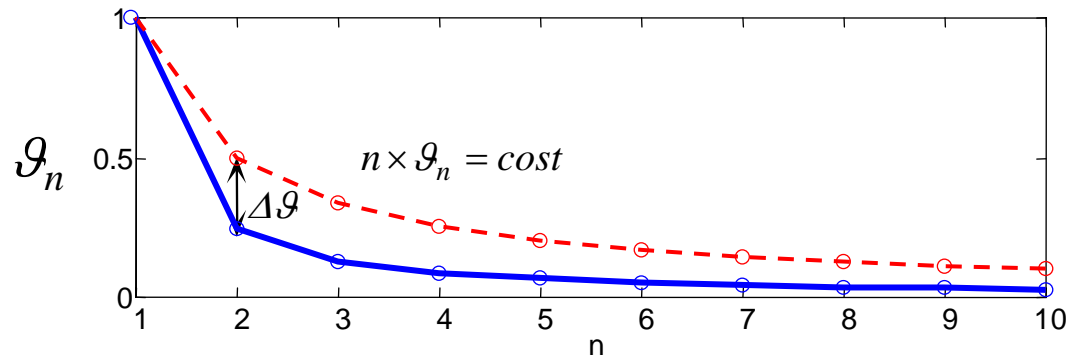
- A parità di avanzamento della reazione  $\beta = C_o/C_i$ , il tempo di ritenzione di un singolo CSTR sarebbe maggiore del doppio del tempo di ritenzione di ciascuno dei due CSTR in cascata

$$\frac{C_o}{C_i} = \frac{1}{(1 + k\mathcal{G})^2} = \frac{1}{1 + k\mathcal{G}^*} \text{ risolvendo per } \mathcal{G}^* \text{ si ha } \mathcal{G}^* = \mathcal{G}(2 + k\mathcal{G}) \Rightarrow \mathcal{G}^* > 2\mathcal{G}$$

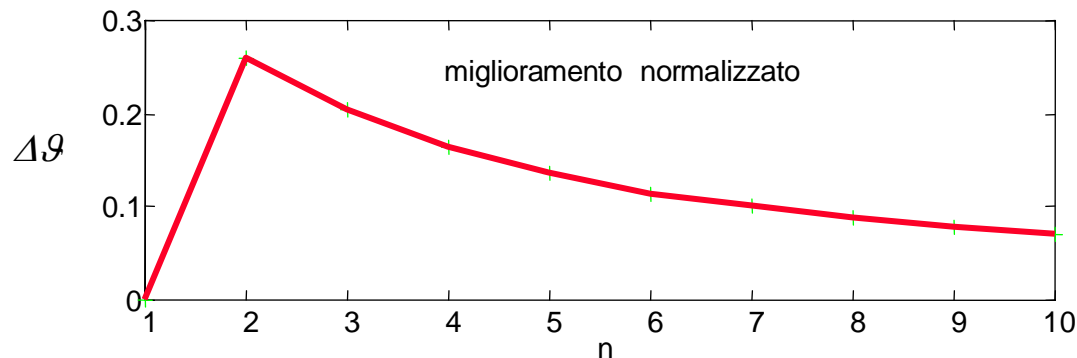
- Nel caso di  $n$  CSTR, il tempo di ritenzione per ottenere una data  $C_o$  si ottiene risolvendo la prima equazione per  $\mathcal{G}_n$

$$\mathcal{G}_n = \frac{1}{k} \left[ \left( \frac{C_i}{C_o} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] = \frac{1}{k} \left[ \left( \frac{1}{\beta} \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right] \text{ con } \beta = \frac{C_o}{C_i}$$

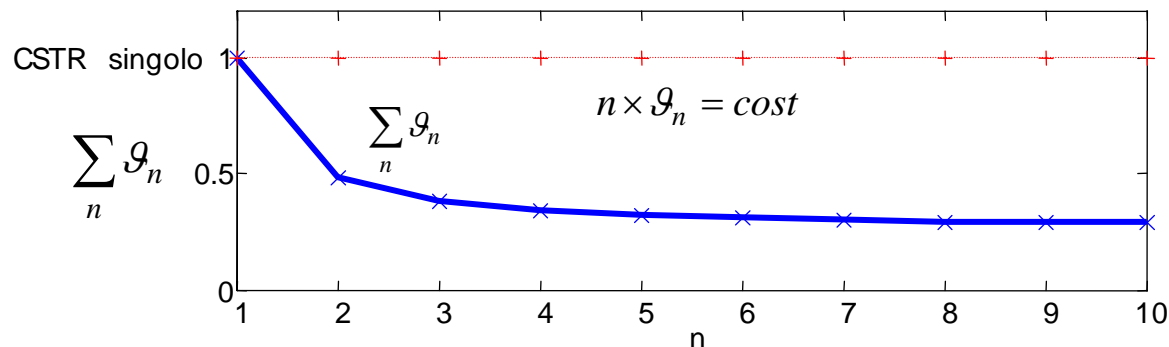
# Ripartizione in $n$ CSTR, dato l'abbattimento $\beta = C_0/C_i$



Tempo di ritenzione di ciascun reattore  $\mathcal{G}_n$  all'aumentare del numero di CSTR in cascata. Nel caso non si avesse alcun miglioramento, si avrebbe l'iperbole  $n \times \mathcal{G}_n = \text{cost}$ .



Il miglioramento ha significato solo per  $n > 1$ , è massimo per  $n = 2$  e decresce, pur mantenendosi positivo, all'aumentare di  $n$ .



Paragone fra il tempo di ritenzione cumulativo di  $n$  reattori ciascuno con tempo di ritenzione  $\mathcal{G}_n$  all'aumentare del numero di CSTR in cascata. Nel caso non si avesse alcun miglioramento, si avrebbe un volume totale costante.

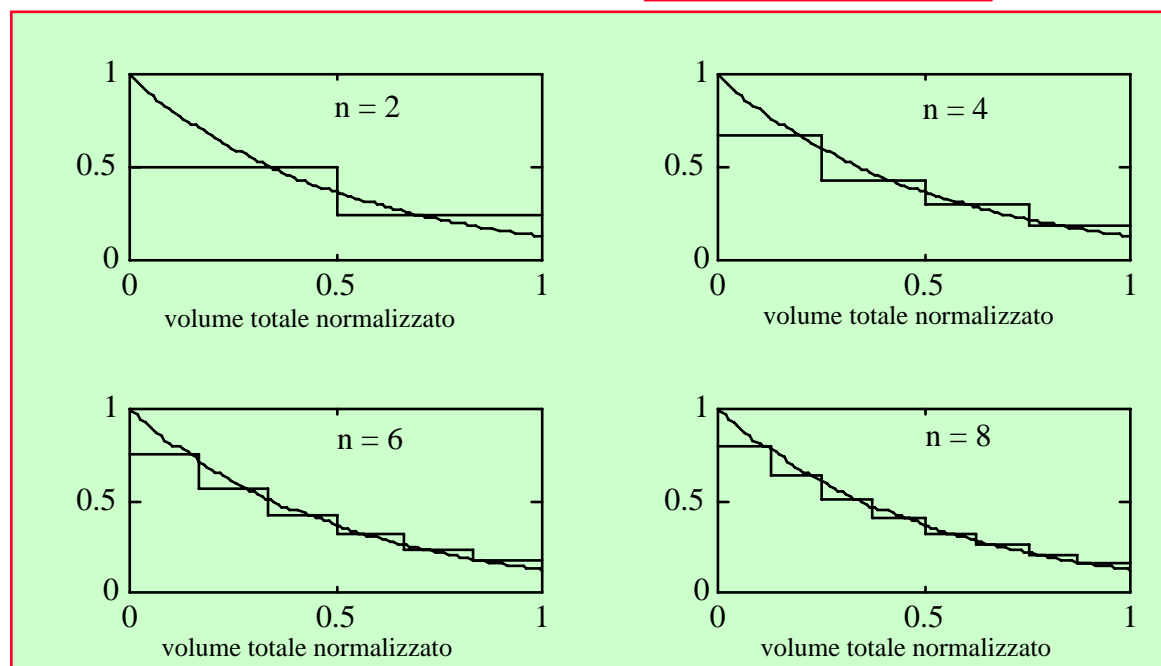
# Analisi stazionaria a volume totale fissato

✳ **Problema:** ripartire un volume dato in  $n$  parti uguali.

- La conc. di uscita  $C_n$  dipende dalla ripartizione
- **In questo caso  $\beta = C_n/C_i$  è libero**
- Le linee a gradino rappresentano la concentrazione in uscita a ciascun CSTR
- Valore limite dell'abbattimento  $\beta$  quando  $n$  tende all'infinito.  
Passando ai log.

**Il tempo di ritenzione di ciascun reattore è  $\mathcal{V}/n$**

$$C_n = \frac{C_i}{\left(1 + \frac{k\mathcal{V}}{n}\right)^n}$$

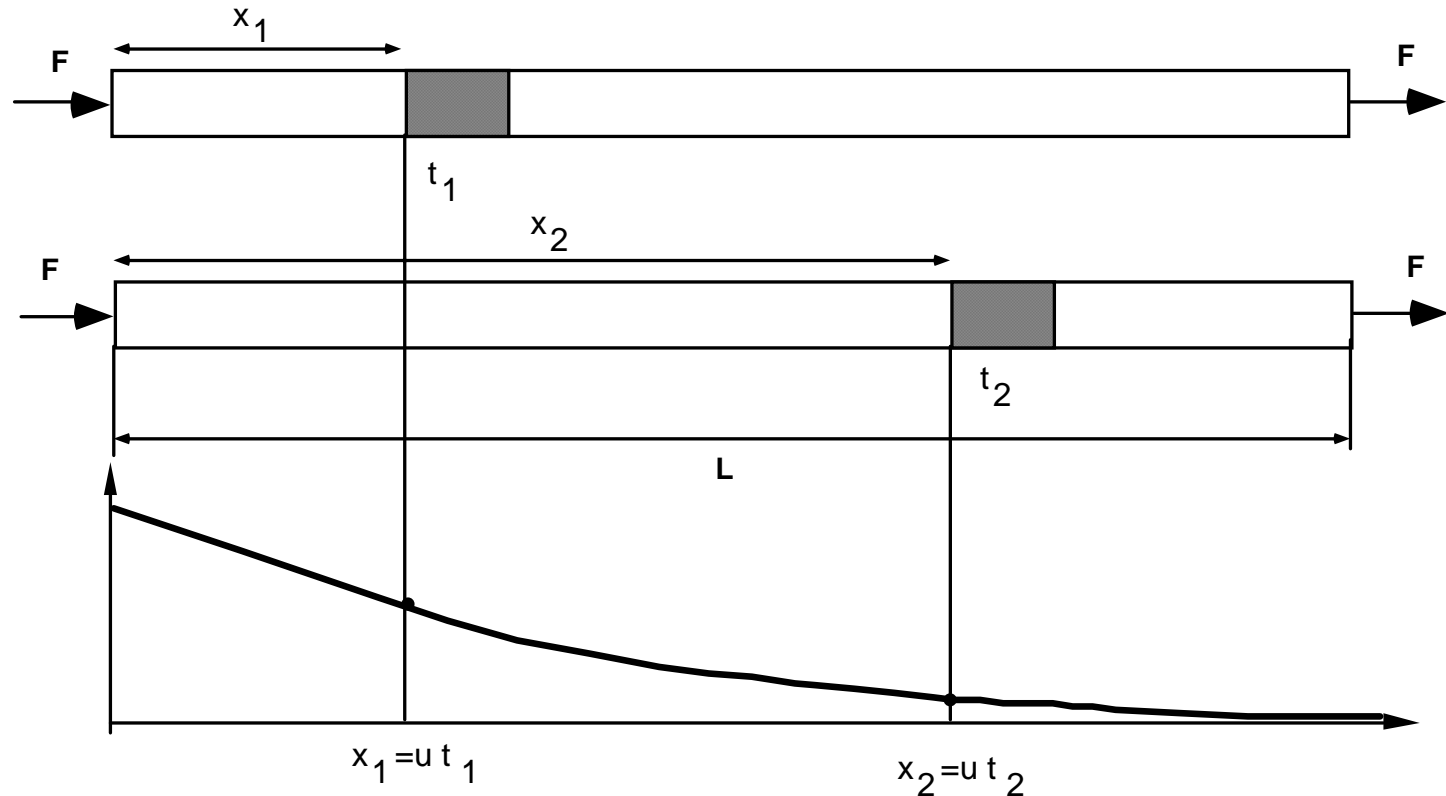


$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \ln \frac{C_n}{C_i} \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( -\ln \frac{1 + \frac{k\mathcal{V}}{n}}{\frac{1}{n}} \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} - \frac{\frac{1}{1 + \frac{k\mathcal{V}}{n}} \left( -\frac{k\mathcal{V}}{n^2} \right)}{-\frac{1}{n^2}} = -k\mathcal{V} \Rightarrow C_n = C_i e^{-k\mathcal{V}}$$

# Reattori Plug-Flow

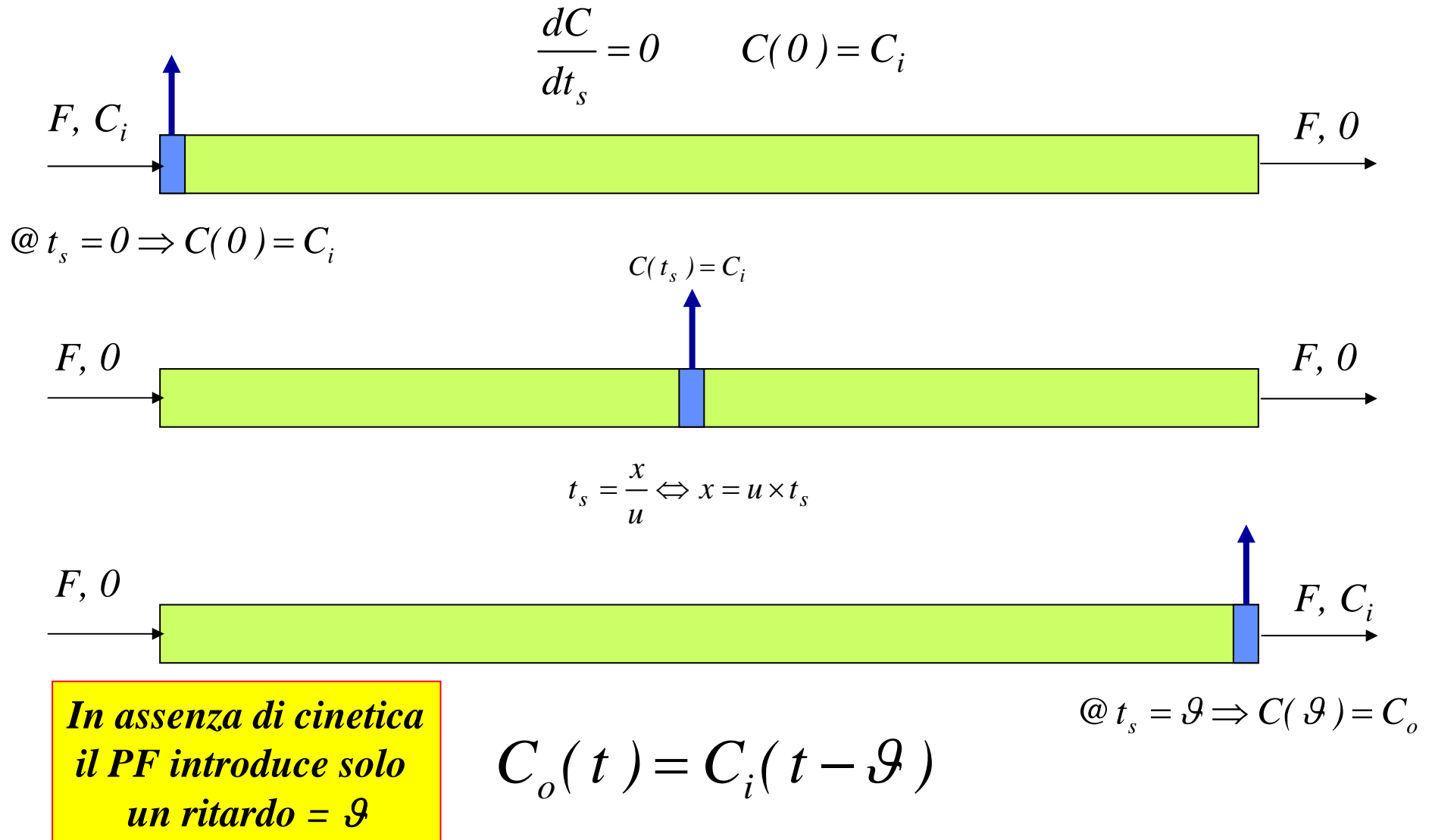
Nessun mescolamento longitudinale  
Ogni elemento fluido è isolato da quelli adiacenti

Schematizzazione valida nel caso di regime idraulico stazionario. Solo in tal caso la velocità è funzione solamente del posto (x) e non del tempo

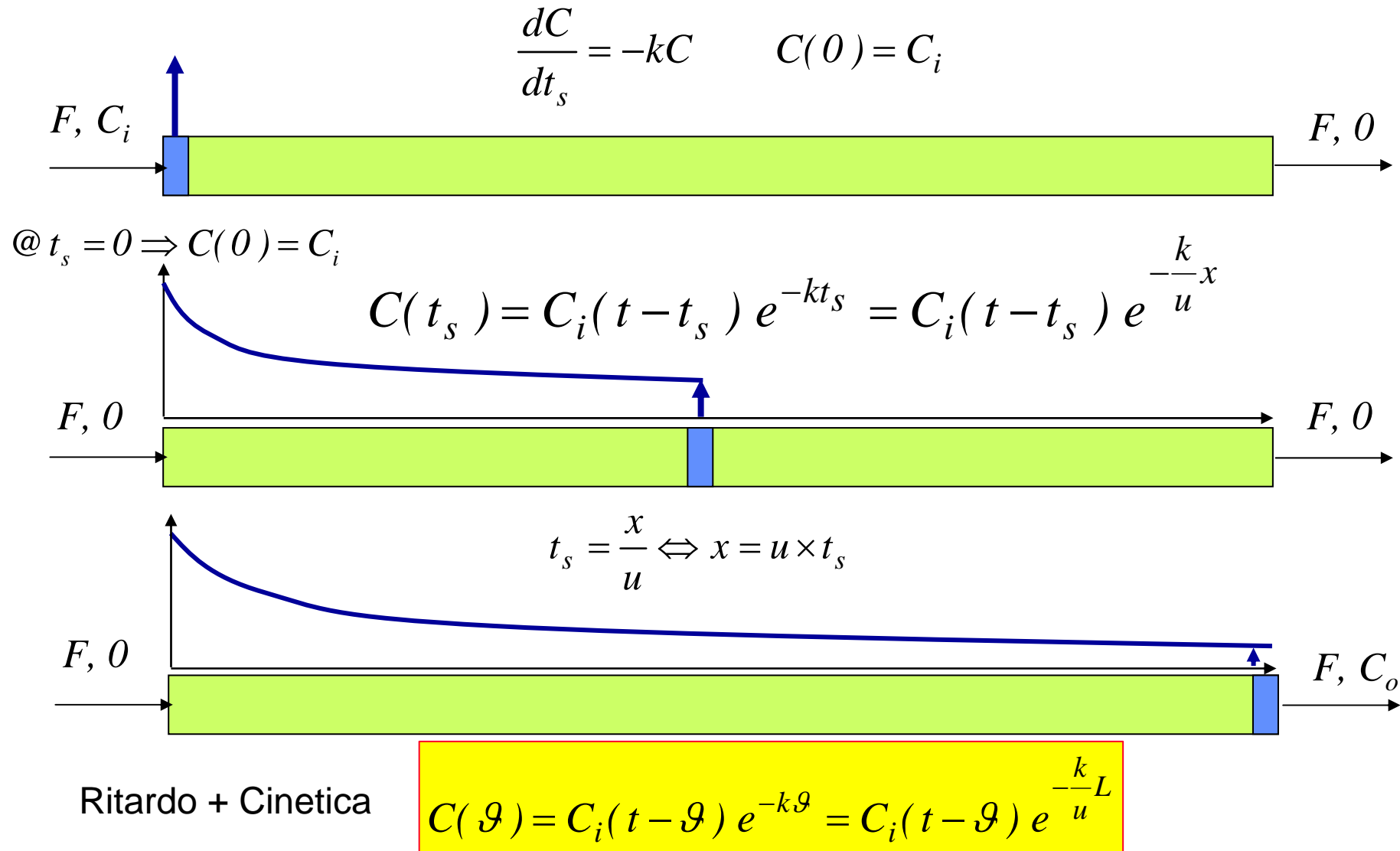


$$u = \frac{x}{t} \Rightarrow u = \frac{x_1}{t_1} = \frac{x_2}{t_2} = \frac{F}{S} \quad \text{Il tempo di ritenzione è pari al tempo di scorrimento} \quad t_s(L) = \frac{L}{u} = \frac{LS}{F} = \frac{V}{F} = \theta$$

# Plug Flow senza cinetica



# Plug Flow con cinetica del primo ordine



# Reattore Plug-Flow con cinetica del primo ordine

La cinetica si sviluppa nel tempo di scorrimento, che è legato allo spazio percorso

$$x = u \cdot t_s \Rightarrow \begin{cases} dx = u \cdot dt_s \\ dt_s = \frac{dx}{u} \end{cases} \Rightarrow \frac{dC}{dt_s} = -kC \Rightarrow \frac{dC}{\frac{dx}{u}} = -kC \Rightarrow \frac{dC}{dx} = -\frac{k}{u}C$$

Separando le variabili e integrando

$$\int_{C_i}^{C_o} \frac{1}{C} dC = -k \int_0^L \frac{dx}{u}$$

$$\int_{C_i}^{C_o} \frac{1}{C} dC = \ln\left(\frac{C_o}{C_i}\right)$$

$$-k \int_0^L \frac{dx}{u} = -\frac{k}{u}L = -k \frac{S}{F}L = -k \frac{V}{F} = -k\theta$$

$$\Rightarrow \frac{C_o}{C_i} = e^{-k\theta}$$

*Questo valore coincide con quello ricavato al limite per la cascata di CSTR*

# Che fine hanno fatto i termini di trasporto?

---

- ❑ Nel CSTR era

$$\frac{dC}{dt} = qC_i - qC - F(C)$$

- ❑ Nel Plug Flow NON COMPAIONO TERMINI DI TRASPORTO perché una volta imboccato il reattore, l'elemento fluido di riferimento NON HA INGRESSI

- ❑ L'unico "ingresso" è rappresentato dalla condizione iniziale all'imbocco del reattore

$$C_i = C(0)$$

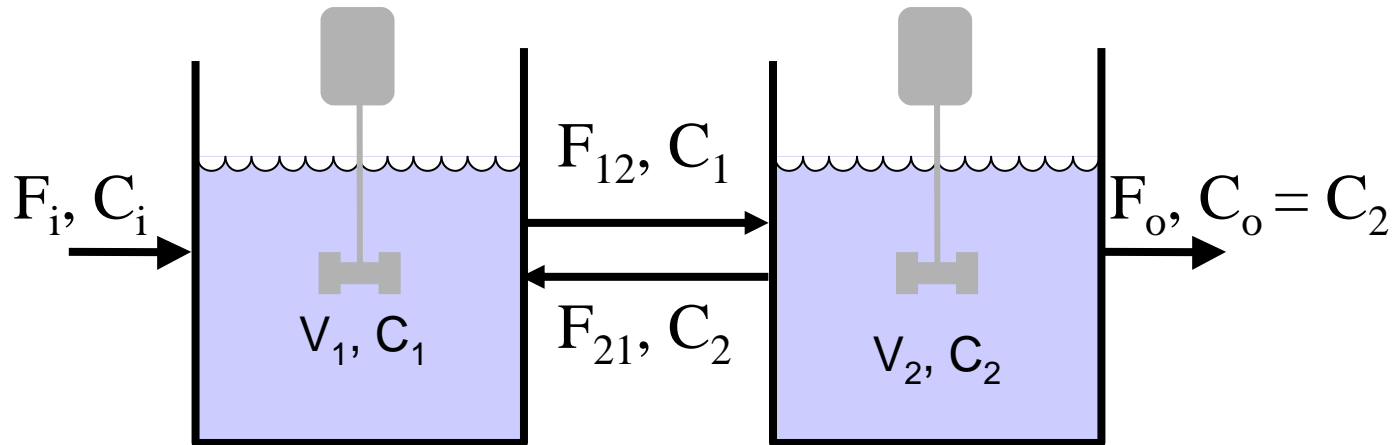
- ❑ l'uscita è il valore della concentrazione quando l'elemento ha raggiunto l'uscita

$$C_o = C(L)$$

- ❑ Durante il percorso la dinamica è limitata alla sola cinetica, perché l'elemento E' ISOLATO

$$\frac{dC}{dt_s} = -F(C)$$

# CSTR con retroazione



$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{F_i}{V_1} C_i + \frac{F_{21}}{V_1} C_2 - \frac{F_{12}}{V_1} C_1 - kC_1$$

Ingresso in retroazione

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{F_{12}}{V_2} C_1 - \frac{F_{21}}{V_2} C_2 - \frac{F_o}{V_2} C_2 - kC_2$$

Uscita per retroazione

Nel caso generale  
di volumi variabili

$$F_i \neq F_o$$

Comunque la portata  
intermedia  $F_{12}$  e quella  
di ricircolo  $F_{21}$  sono  
indipendenti da quelle  
esterne  $F_i$  e  $F_o$

## CSTR con retroazione

---

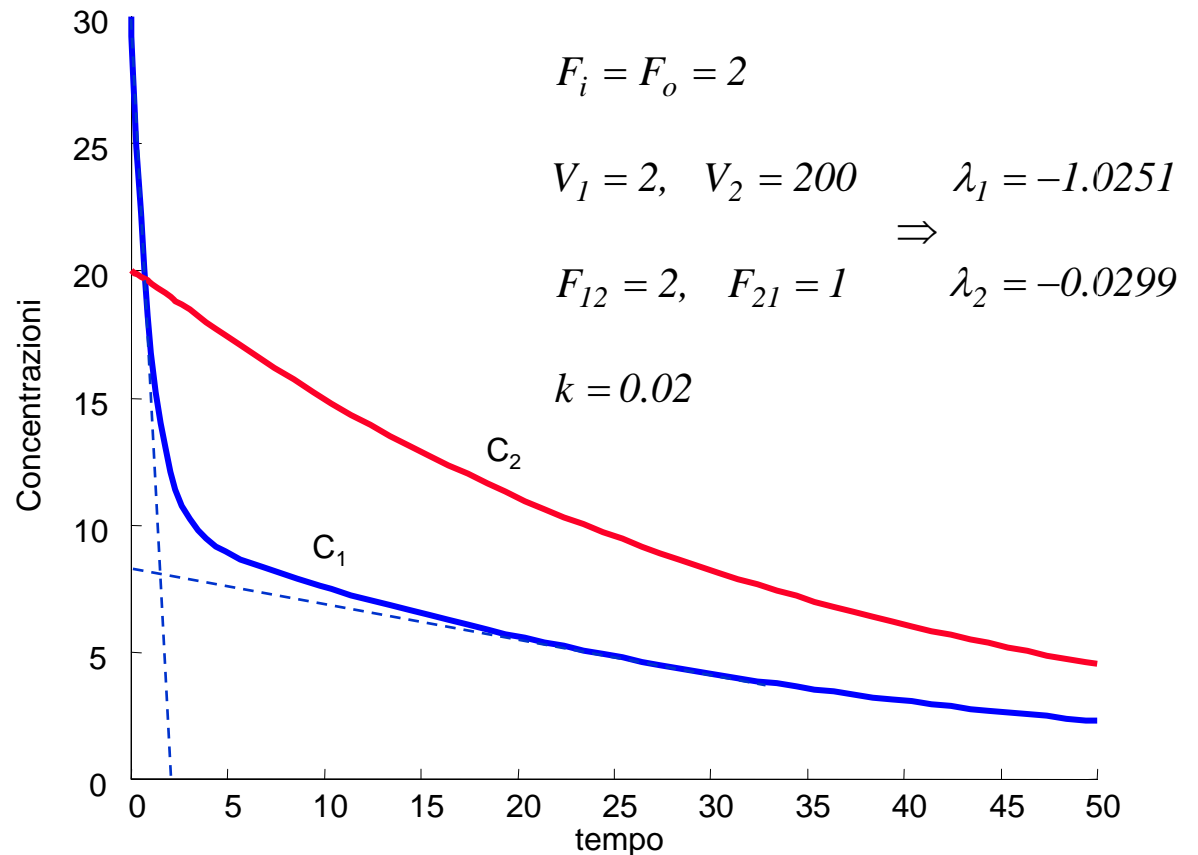
$$\begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{F_{12}}{V_1} - k & \frac{F_{21}}{V_1} \\ \frac{F_{12}}{V_2} & -\frac{F_{21}}{V_2} - \frac{F_o}{V_2} - k \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F_i}{V_1} \\ 0 \end{bmatrix} C_i$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{F_{12}}{V_1} - k & \frac{F_{21}}{V_1} \\ \frac{F_{12}}{V_2} & -\frac{F_{21}}{V_2} - \frac{F_o}{V_2} - k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0$$

$$\left. \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{matrix} \right\} = \frac{(a_{11} + a_{22}) \pm \sqrt{(a_{11} + a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})}}{2}$$

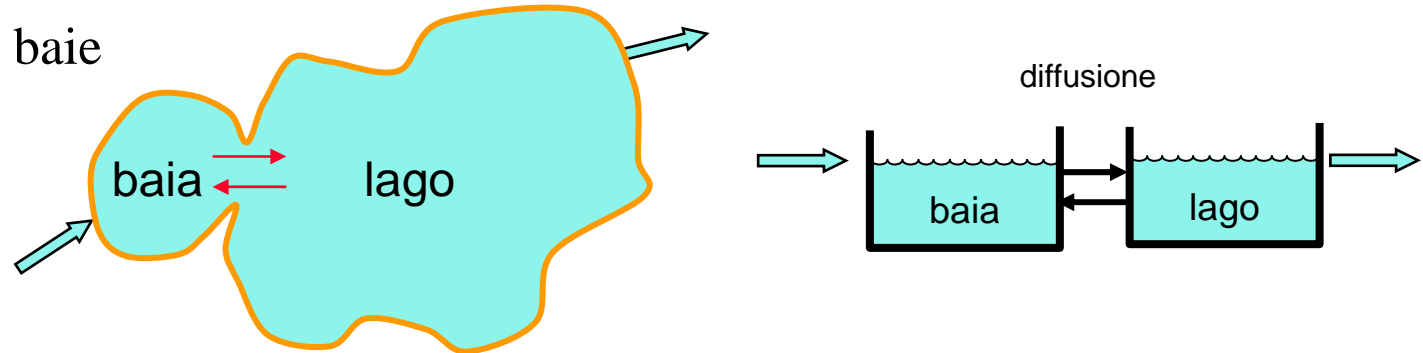
# Considerazioni sui CSTR in retroazione

- ❑ La stabilità è comunque assicurata  $\lambda_1, \lambda_2 < 0$
- ❑ Si può avere comportamento oscillatorio se  $(a_{11} + a_{22})^2 < 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})$
- ❑ Si può avere un sistema *stiff* se i due autovalori sono in modulo molto diversi
- ❑  $C_1$  risente di ambedue gli autovalori, mentre  $C_2$  è governato prevalentemente  $\lambda_2$ .
- ❑ Il fattore a cui gli autovalori sono più sensibili è la costante cinetica  $k$ .

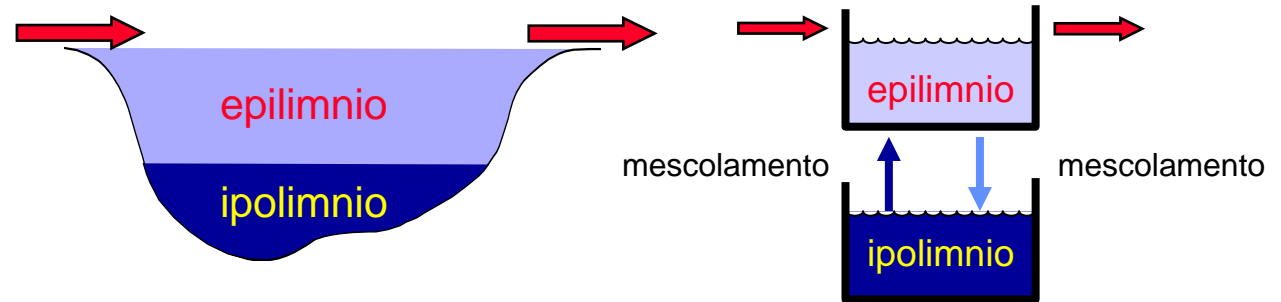


# Esempi di CSTR con retroazione

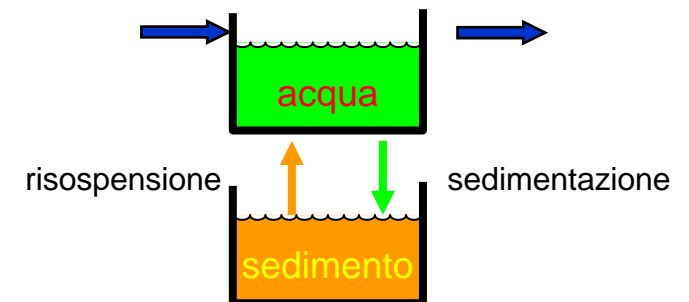
- ❑ Sistema di laghi o baie comunicanti per diffusione



- ❑ Laghi stratificati comunicazione fra epilimnio e ipolimnio



- ❑ Scambio solido fra acqua e sedimento



# CSTR generalizzato

- ❑ Ingresso per diluizione  $F C_i$
- ❑ Ingresso di massa  $W$ 
  - Quantità totale immessa nell'unità di tempo (*loading*) **non** attraverso  $F$  ( $M T^{-1}$ )
- ❑ Ingresso nella colonna d'acqua per risospensione al sedimento:

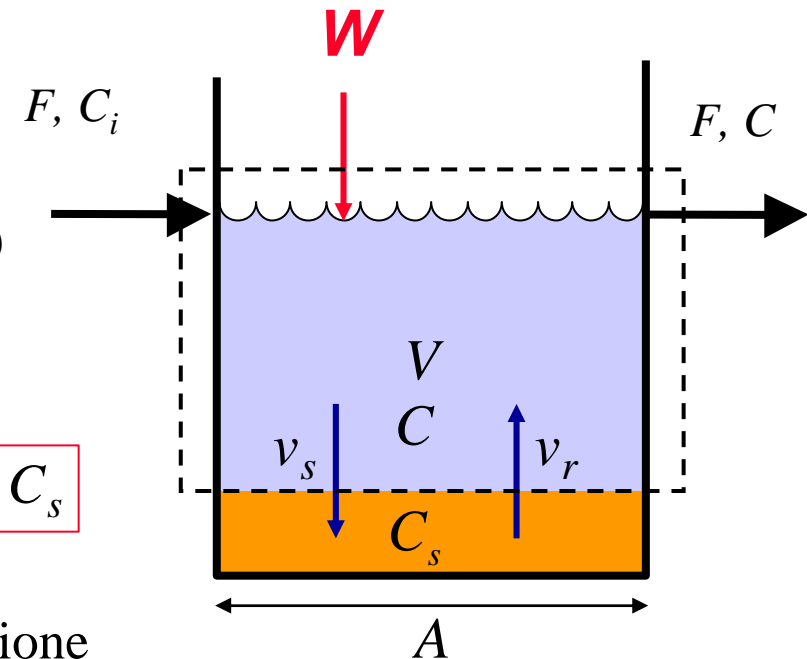
- Velocità di risospensione  $v_r$
- Flusso di massa per risospensione dipendente dalla superficie di scambio

$$v_r A C_s$$

- ❑ Uscita dalla colonna d'acqua per sedimentazione

- Velocità di sedimentazione  $v_s$
- Flusso di massa per sedimentazione dipendente dalla superficie di scambio

$$v_s A C$$

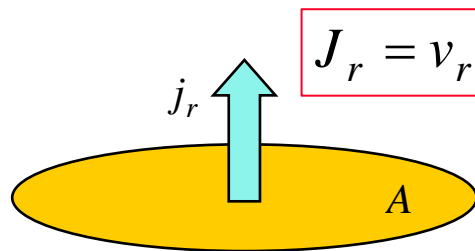


$V$  = Volume del corpo idrico  
 $A$  = Superficie del corpo idrico

$$V \frac{dC}{dt} = W + F C_i + v_r A C_s - v_s A C - F C - k C V$$

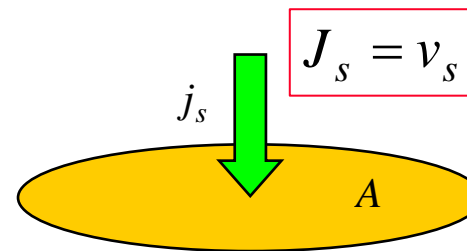
# Dinamica di sedimentazione/risospensione

- Ambedue possono essere considerate come flussi di massa attraverso la superficie di separazione acqua/sedimento
- Ambedue i processi interessano il materiale *particolato*
- Se il flusso attraverso l'area unitaria è  $j = v C$  il flusso totale è  $J = A j$ , con  $A$  superficie dell'interfaccia acqua/sedimento



$$J_r = v_r A C_s$$

risospensione



$$J_s = v_s A C$$

sedimentazione

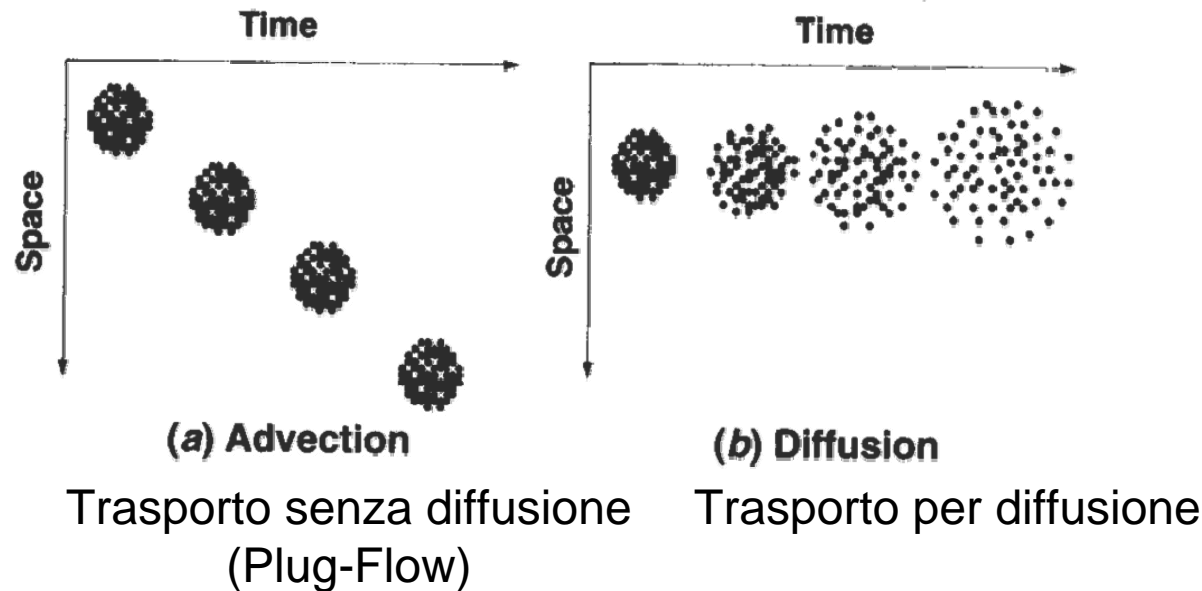
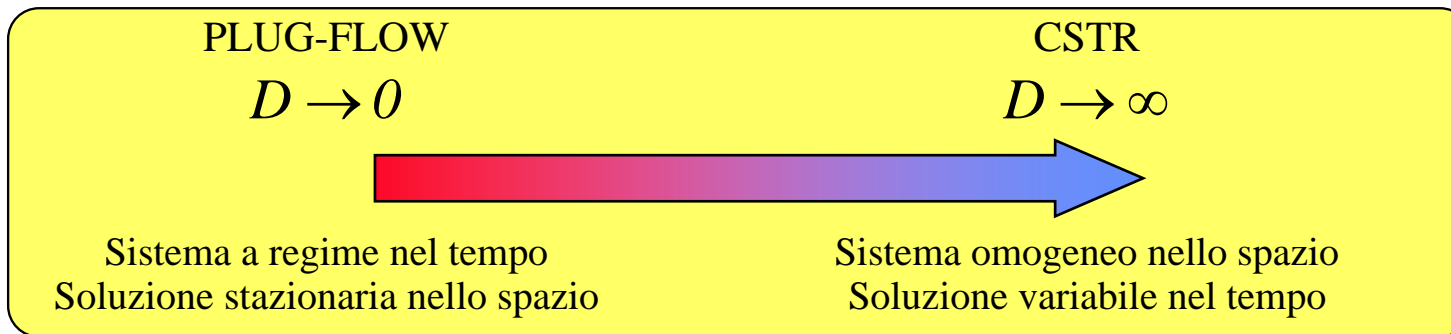
- Si può parametrizzare i processi come cinetiche del primo ordine introducendo la profondità media  $H$

$$H = \frac{V}{A} \Rightarrow v A C \frac{H}{H} = v \frac{V}{H} C \quad J = V k C \quad \text{con} \quad k = \frac{v}{H}$$

$$J_r = V k_r C \quad \text{con} \quad k_r = \frac{v_r}{H} \quad J_s = V k_s C \quad \text{con} \quad k_s = \frac{v_s}{H}$$

# Diffusione

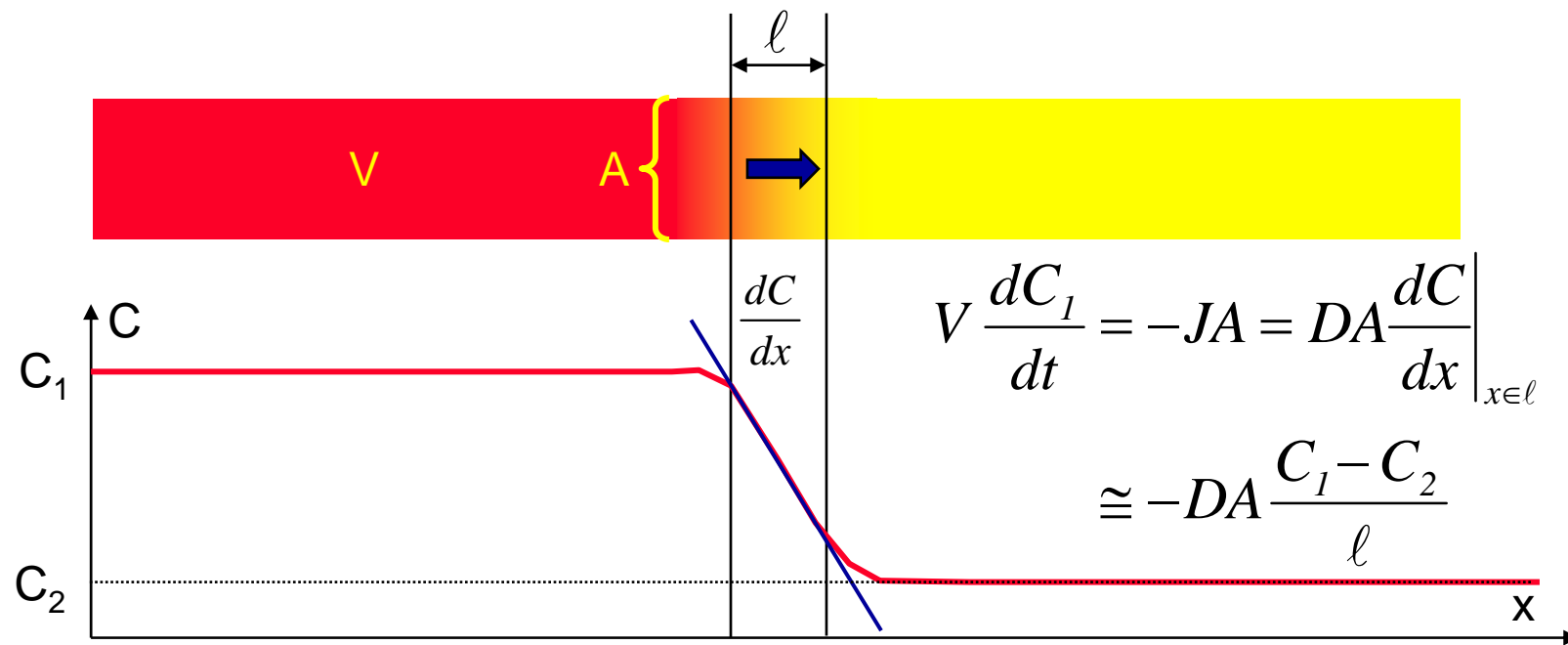
CSTR e Plug-Flow rappresentano i casi estremi del moto di un fluido contenente sostanze in sospensione (disciolte o particolate)



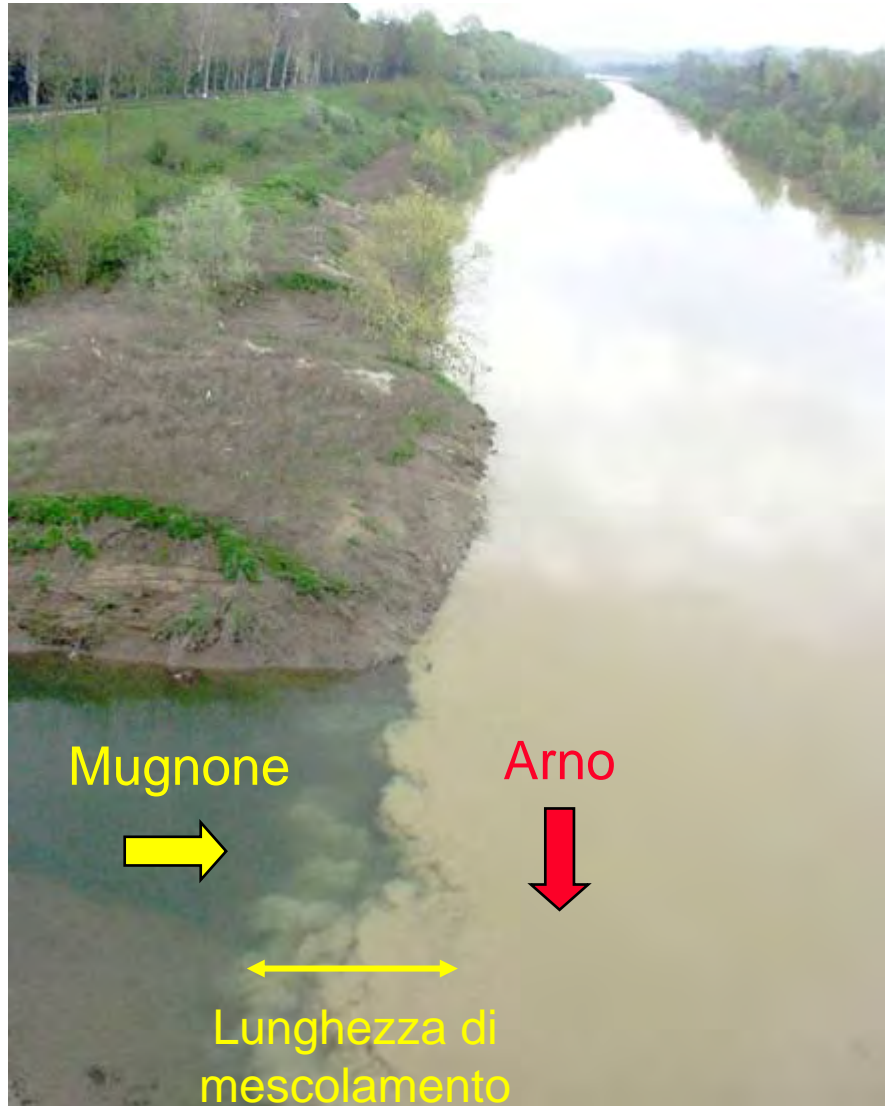
# Diffusione molecolare

- ❑ Dovuta al moto casuale delle particelle presenti nell'acqua
- ❑ Il “motore” della diffusione è il gradiente di concentrazione (Legge di Fick) che spinge le particelle ad occupare il massimo volume
- ❑ Il flusso diffusivo unitario  $J$  è proporzionale al gradiente  $J = -D \frac{dC}{dx}$

Zona di mescolamento



# Confluenza Arno - Mugnone



Spesso il mescolamento fra due correnti fluviali non è immediato, a causa della mancanza di turbolenza che impedisce il mescolamento fra i due corpi d'acqua.

Nella figura si nota come il materiale in sospensione contenuto nell'acqua dell'Arno (torbida) diffonda verso l'acqua del Mugnone (limpida).

# Dinamica della diffusione

- Il flusso di massa è dovuto al gradiente di concentrazione nella zona di mescolamento

$$J = -D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x \in \ell}$$

- Il gradiente non è facilmente misurabile, ma si può approssimare come differenza di concentrazione divisa per la lunghezza di mescolamento (*mixing length*)

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x \in \ell} \cong \frac{C_2 - C_1}{\ell}$$

- Il flusso diffusivo totale è dato dal flusso unitario per l'area di diffusione. Tale flusso è uguale alla variazione di massa nel volume di partenza

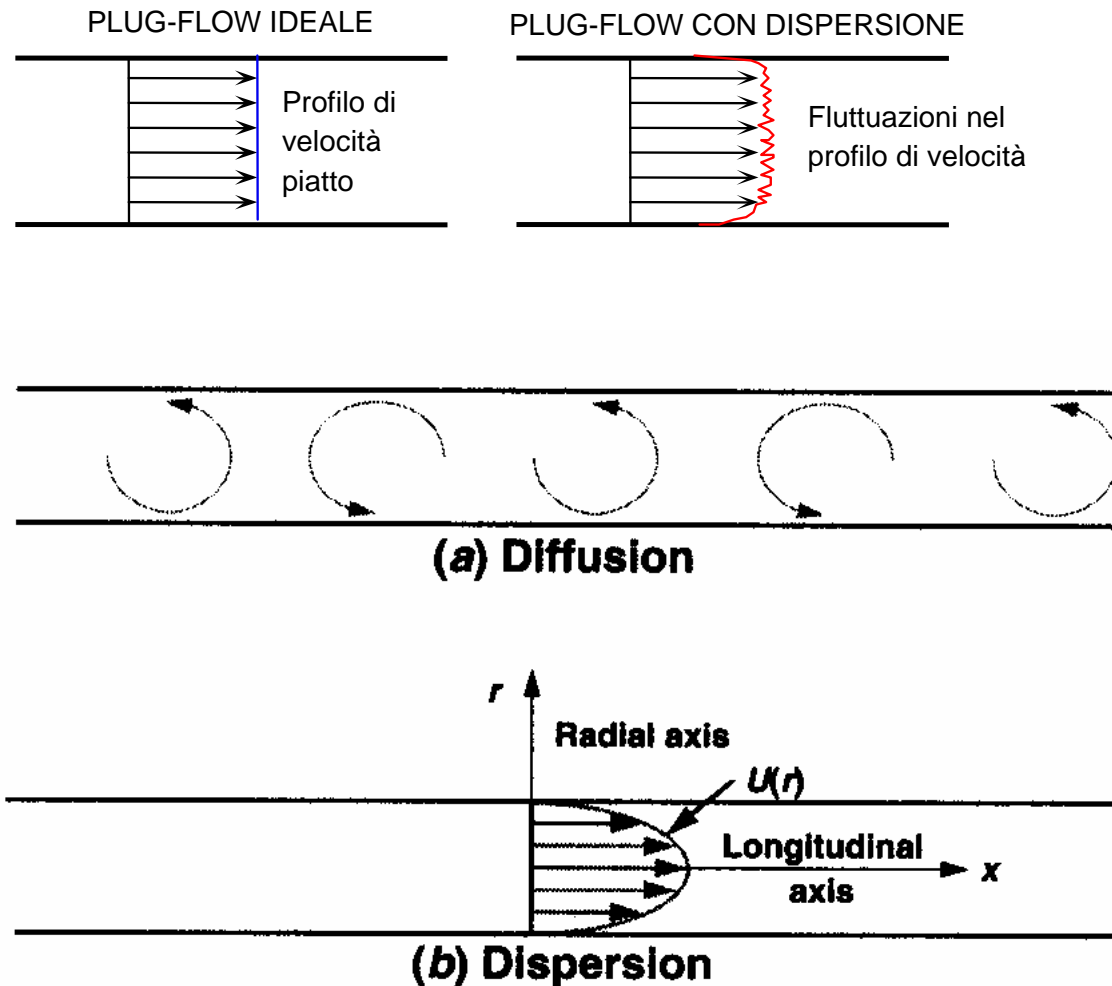
$$V \frac{dC_1}{dt} = -JA = DA \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x \in \ell} \cong -DA \frac{C_1 - C_2}{\ell}$$

- Il coefficiente diffusivo D ha dimensioni ( $L^2 T^{-1}$ ). Talvolta si usa un coefficiente globale che comprende la sezione e la lunghezza di diffusione

$$D' = \frac{DA}{\ell} \quad (L T^{-1})$$

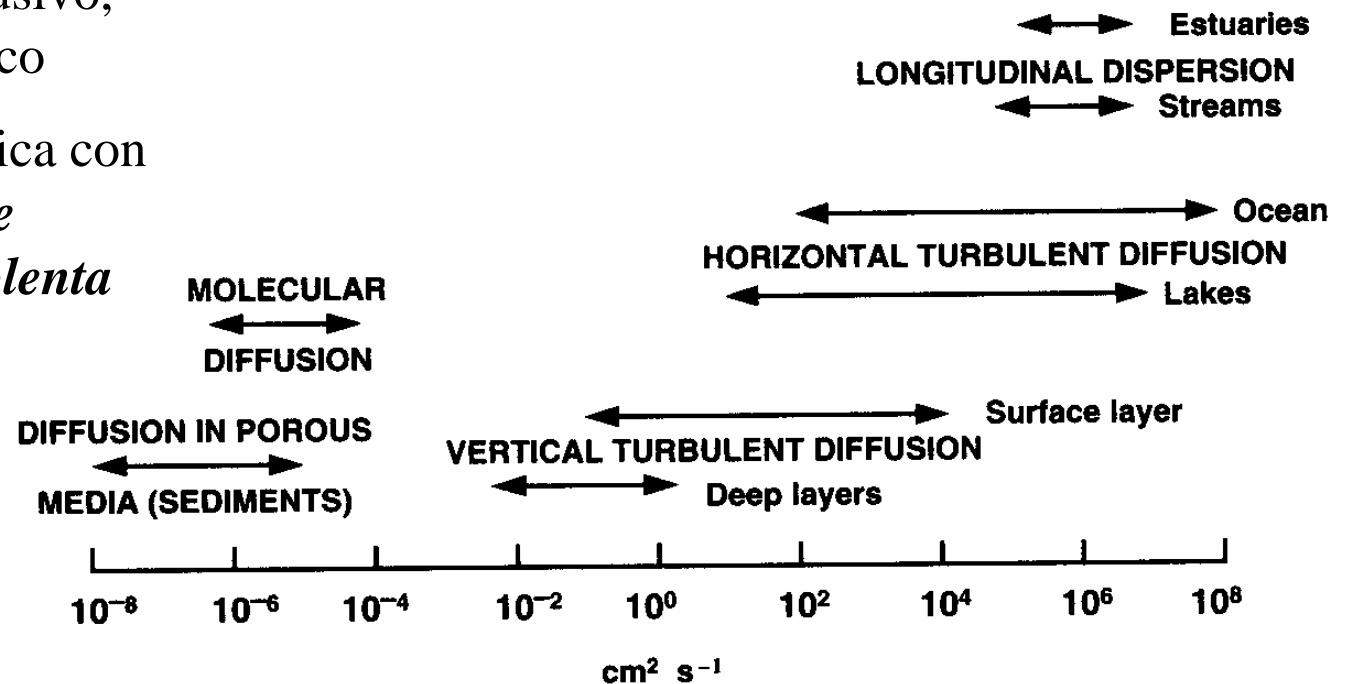
# Diffusione e dispersione

- ❑ La *diffusione* avviene a scala molecolare, in assenza di moto del fluido
- ❑ La *dispersione* è il meccanismo con cui gli inquinanti si espandono nel liquido ed è dovuta al *gradiente di velocità*, dovuto al profilo di velocità non uniforme rispetto al verso del moto
- ❑ La differenza di velocità sul fronte del moto crea dei vortici che favoriscono la dispersione

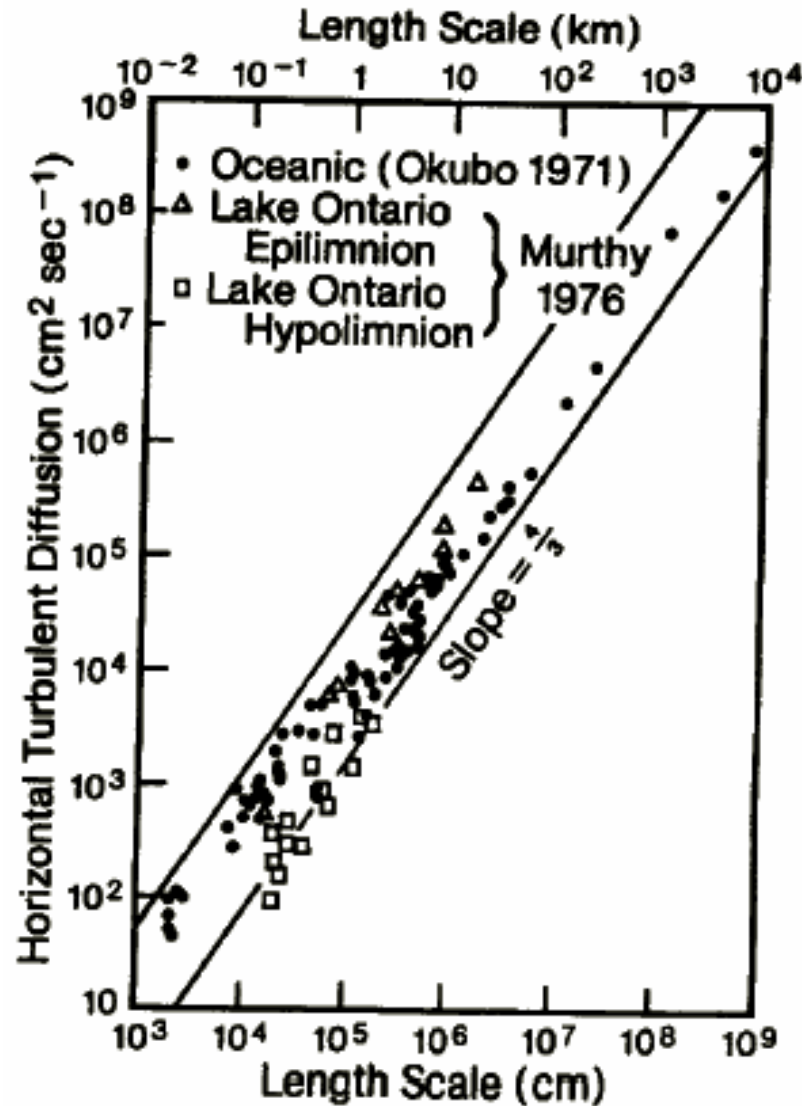


# Diffusione turbolenta

- ❑ A scala maggiore di quella molecolare i movimenti dell'acqua favoriscono la diffusione
- ❑ Dipende dalla scala del volume d'acqua interessato, perché maggiore è questo, maggiori sono i vortici che lo interessano
- ❑ Il meccanismo è il medesimo, cambia il valore del coefficiente diffusivo, come mostra il grafico
- ❑ Generalmente si indica con  $D$  la diff. *molecolare* e con  $E$  quella *turbolenta*



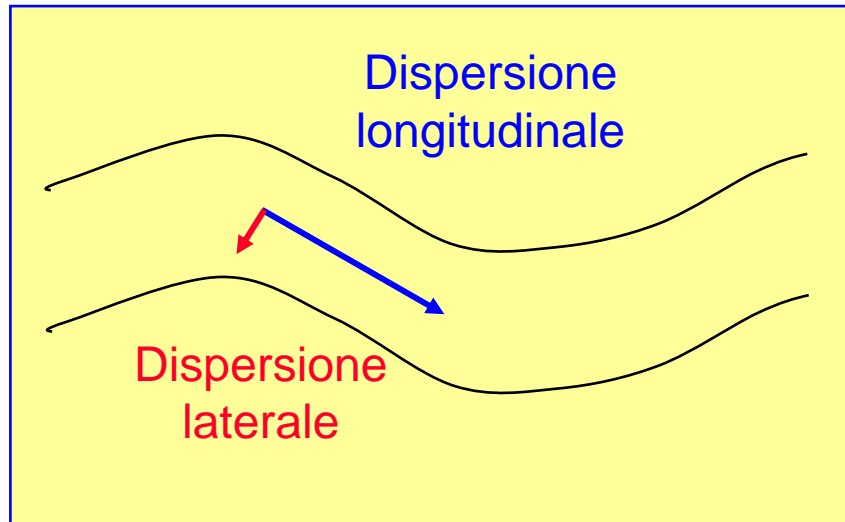
# Diffusività orizzontale in grandi masse



Chapra (1997) riporta una relazione quasi lineare con pendenza 4/3 fra lunghezza e diffusione turbolenta nelle grandi masse d'acqua.

Tale relazione è confermata dalle osservazioni su grandi laghi ed oceani

# Dispersione longitudinale nel fiume



Nei modelli monodimensionali, si considera solamente la dispersione longitudinale  
Mentre nei bidimensionali va considerata anche la dispersione laterale

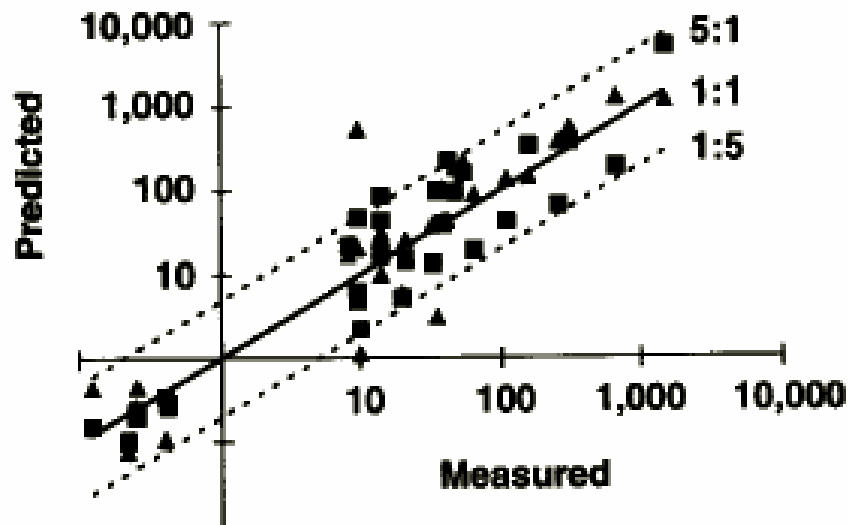
Formule per la **Dispersione Longitudinale**  
(m<sup>2</sup>/s)

Fisher

$$D = 0.011 \frac{u^2 b^2}{h \sqrt{ghs}}$$

McQuivey & Keefer

$$D = 0.05937 \frac{Q}{sb}$$



Q = portata (m<sup>3</sup>/s)

u = velocità (m/s)

b = larghezza del fiume (m)

h = profondità media (m)

s = pendenza (-)

g = acc. di gravità

Valida per numeri di Froude  $F < 0.5$

$$F = \frac{u}{\sqrt{gh}}$$

# Esempi di calcolo con la formula di Fisher

---

Fiume di pianura  
(lento, alveo largo e  
profondo, bassa  
pendenza)

$u = 0.1$       velocità (m/s)  
 $b = 50$       larghezza  
del fiume (m)  
 $s = 0.0001$       pendenza  
 $h = 5$       profondità media

$$D = 0.7853 \text{ (m}^2\text{/s)}$$

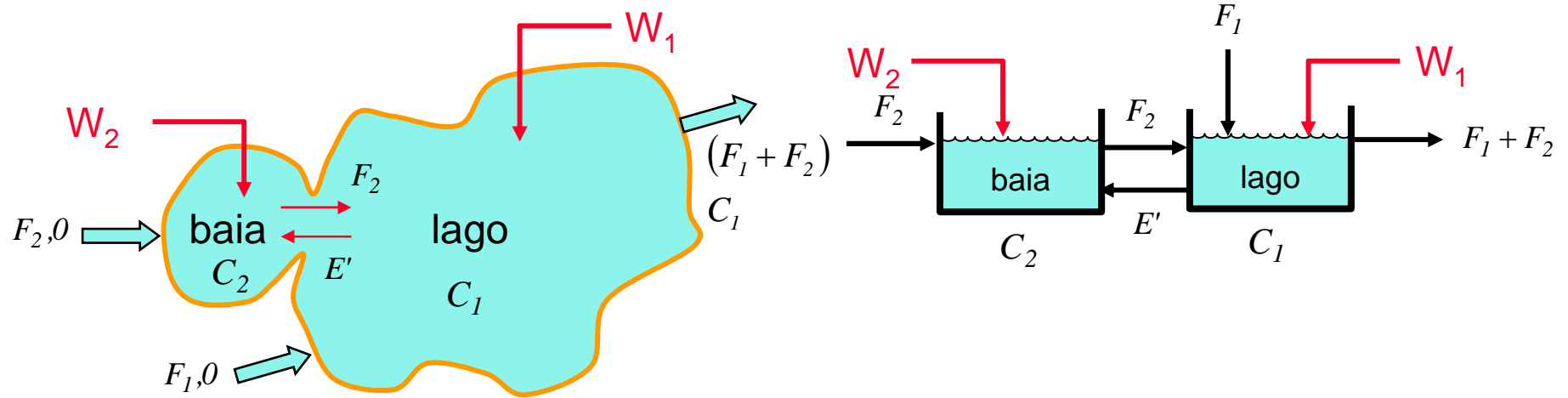
Torrente montano  
(veloce, alveo stretto e  
poco profondo, alta  
pendenza)

$u = 1$       velocità (m/s)  
 $b = 5$       larghezza del  
fiume (m)  
 $s = 0.001$       pendenza  
 $h = 1$       profondità media

$$D = 2.7765 \text{ (m}^2\text{/s)}$$

Domanda: forse il coefficiente 0.011 è un po' troppo grande?

# Inclusione dei flussi diffusivi nel CSTR



Carico nel lago

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = W_1 - (F_1 + F_2)C_1 - k_1 V_1 C_1 + F_2 C_2 + E'(C_2 - C_1)$$
Uscita dal lago

Cinetica nel lago

Trasporto dalla baia

Diffusione baia - lago

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = W_2 - F_2 C_2 - k_2 V_2 C_2 - E'(C_2 - C_1)$$

Carico nella baia

Cinetica nella baia

Uscita dalla baia

# Esempio: Lake Huron - Saginaw Bay



Parametri per il sistema  
Saginaw Bay/Lake Huron

## Saginaw Bay

Volume	$V_2$	$8.00 \times 10^9$	$m^3$
Superficie	$A_2$	$1.376 \times 10^6$	$m^2$
Profondità	$H_2$	5.81	m
Portata	$F_2$	$7.00 \times 10^9$	$m^3 \text{ yr}^{-1}$
Conc. Cloruri	$c_2$	15.2	$g \text{ m}^{-3}$
Carico Cloruri	$W_c$	$0.353 \times 10^{12}$	$g \text{ yr}^{-1}$
Carico Fosforo	$W_{p2}$	$1.42 \times 10^{12}$	$mg \text{ yr}^{-1}$

## Lake Huron

Volume	$V_1$	$3507 \times 10^9$	$m^3$
Superficie	$A_1$	$58.194 \times 10^6$	$m^2$
Profondità	$H_1$	60.3	m
Portata di uscita	$F_1$	$161 \times 10^9$	$m^3 \text{ yr}^{-1}$
Conc. Cloruri	$c_1$	5.4	$g \text{ m}^{-3}$
Carico Fosforo	$W_{p1}$	$4.05 \times 10^{12}$	$mg \text{ yr}^{-1}$

Sezione di comunicazione  $S = 0.17 \times 10^6 \text{ m}^2$

## Stima della diffusione (*bulk diffusion*)

I due corpi idrici comunicano per diffusione attraverso la superficie di scambio. Si considera il carico di cloruri come materiale conservativo

$$V_1 \frac{dc_1}{dt} = -F_1 c_1 + E' (c_2 - c_1)$$

$$V_2 \frac{dc_2}{dt} = W_2 - F_2 c_2 - E' (c_2 - c_1)$$

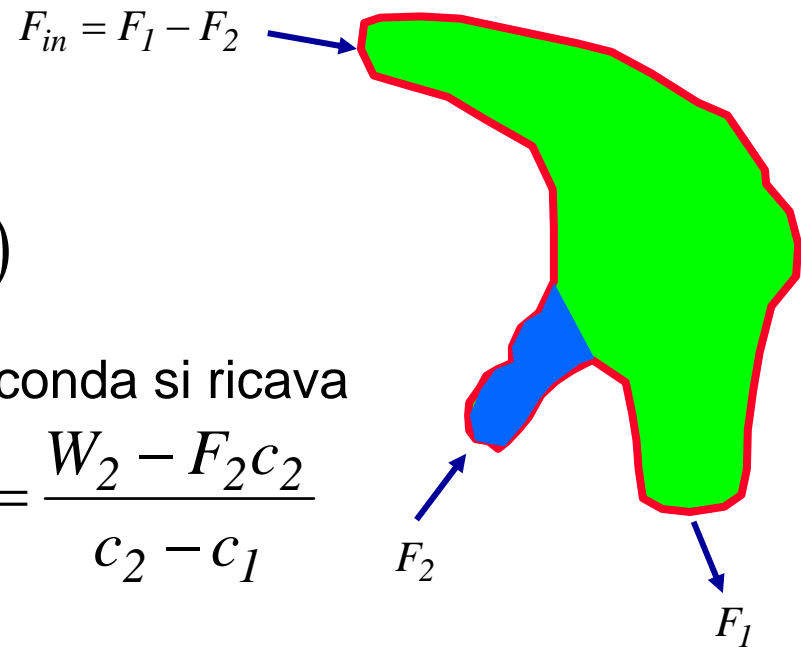
Considerando il sistema a regime, dalla seconda si ricava

$$0 = W_2 - F_2 c_2 - E' (c_2 - c_1) \Rightarrow E' = \frac{W_2 - F_2 c_2}{c_2 - c_1}$$

Sostituendo i valori precedenti

$$E' = \frac{W_2 - F_2 c_2}{c_2 - c_1} = \frac{0.353 \times 10^{12} - 15.2 \times (7 \times 10^9)}{15.2 - 5.4} = 25.2 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$$

Nota: L'uscita per diffusione è molto maggiore della portata  $E' \gg F_2$



# Stima del coefficiente diffusivo $E$

---

□ Conoscendo la superficie di scambio  $A_s \cong 7 \times 10^9 \text{ m}^2$

□ supponendo una lunghezza di miscelazione  $\ell \cong 10^4 \text{ m}$

□ Il coefficiente di trasferimento di massa è circa

$$v_d = \frac{E'}{A_s} = \frac{25.2 \times 10^9}{0.17 \times 10^6} = 1.48 \times 10^5 \text{ m yr}^{-1}$$

e il coefficiente diffusivo  $E$

$$E = v_d \ell = (1.48 \times 10^5) \times 10^4 = 1.48 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ yr}^{-1}$$

usando le unità convenzionali

$$E = 1.48 \times 10^9 \text{ m}^2 \text{ yr}^{-1} \times \left( \frac{10^4 \text{ cm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{yr}}{365 \text{ d}} \cdot \frac{\text{d}}{86400 \text{ s}} \right) = 4.7 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

# Reattore diffusivo mono-dimensionale

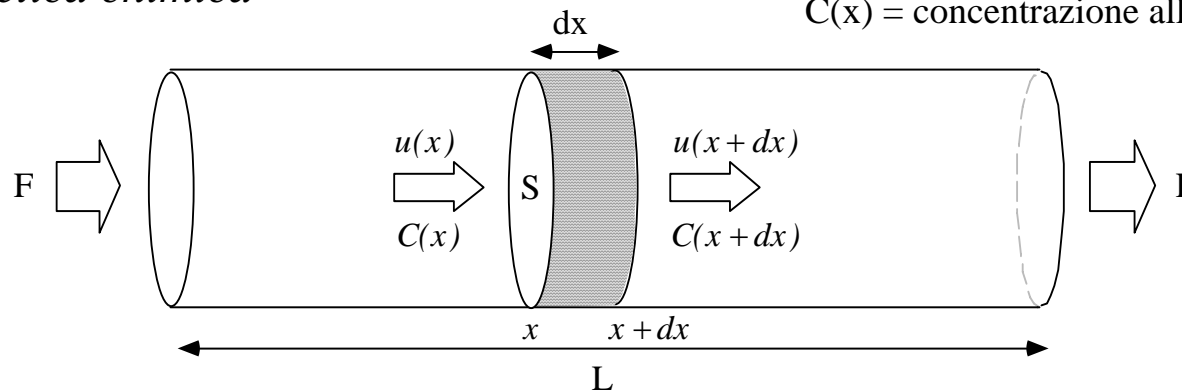
- ❑ Bilancio ingresso/uscita attraverso un elemento fluido
- ❑ Si tiene conto non solo del trasporto, ma anche della diffusione
- ❑ Si fa l'ipotesi che la dinamica della massa fluida sia più lenta della cinetica perciò  $u(x)$  e  $D(x)$  si considerano funzione del posto ( $x$ ) e non del tempo ( $t$ ), mentre la concentrazione  $C$  è funzione di ambedue:  $C(x,t)$
- ❑ La dinamica è data dalla somma dei vari contributi che rappresentano il flusso di massa attraverso il cilindro di volume  $S \cdot dx$ 
  - *Trasporto di massa*
  - *Trasporto per diffusione*
  - *Cinetica chimica*

$L$  = lunghezza del reattore

$u = F/S$  = velocità media del fluido [ $L T^{-1}$ ]

$D$  = coefficiente di diffusione [ $L^2 T^{-1}$ ]

$C(x)$  = concentrazione alla distanza  $x$



# Reattore diffusivo

<i>Monte</i>	{	1)	ingresso per trasporto @ x	$u(x) S C(x,t)$
		2)	ingresso per dispersione @ x	$- D(x)S (\partial C/ \partial x)$
<i>Valle</i>	{	3)	uscita per trasporto @ x+dx	$u(x+dx) S C(x+dx)$
		4)	uscita per dispersione @ x+dx	$- D(x+dx) S(\partial C/ \partial x)$
<i>Interno</i>		5)	cinetica nel cilindro Sdx	$f(C(x,t))Sdx$

Combinando i cinque termini precedenti si ottiene

$$Sdx \frac{\partial C}{\partial t} = \left\{ uSC(x,t) - DS \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \Big|_x - \left\{ uSC(x,t) - DS \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \Big|_{x+dx} + Sdx f(C(x,t))$$

Dividendo per Sdx e facendo tendere dx a zero si ottiene l'equazione di diffusione cercata

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f(C)$$

# Risposta impulsiva del reattore diffusivo

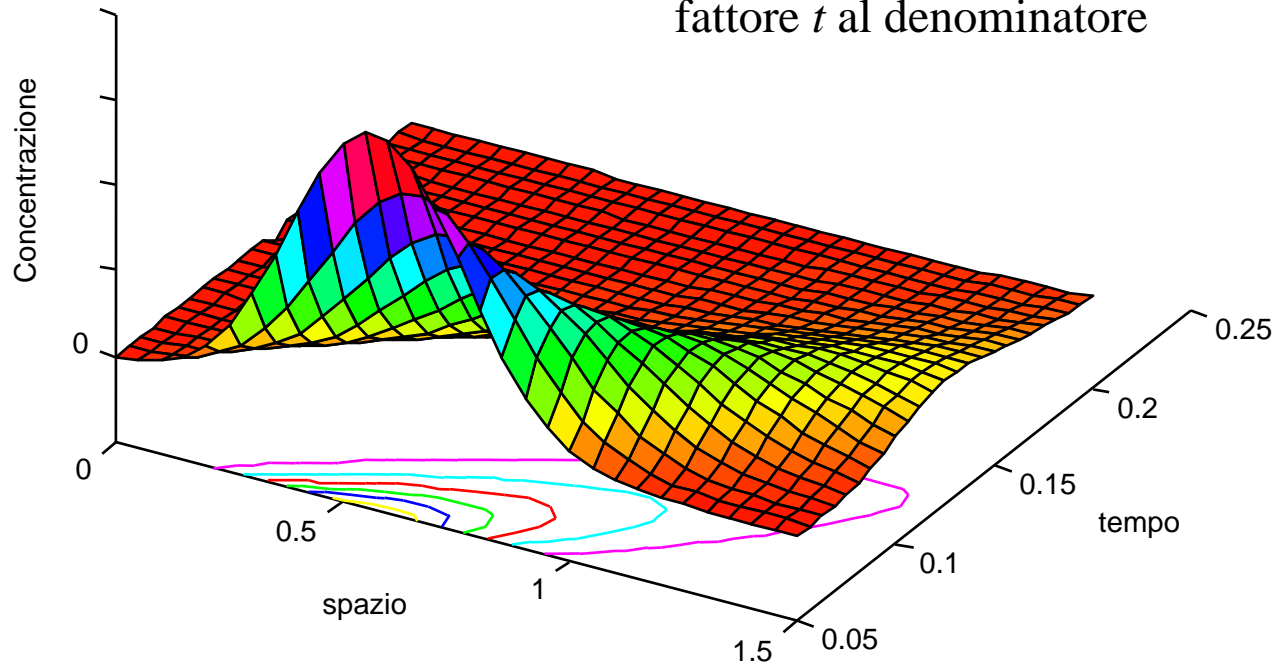
Condizioni al contorno:

$$\begin{cases} C(x,0) = 0 & x > 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = 0 & \forall t > \delta \\ C(0,t) = 0 & t < 0 \\ C(0,t) = \frac{M}{F\delta} & t \in (0, \delta) \\ C(0,t) = 0 & t > \delta \end{cases}$$

$$C_{\delta}(x,t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - u \cdot t)^2}{4Dt}\right)$$

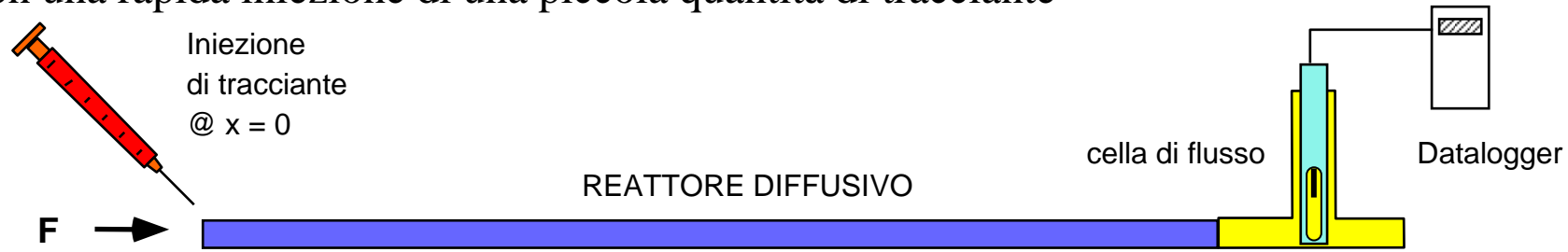
Questa funzione sembra una gaussiana, ma non lo è a causa del fattore  $t$  al denominatore

Solo in queste ipotesi è possibile ricavare la soluzione analitica



# Determinazione della diffusione

Si può approssimare sperimentalmente un impulso di concentrazione con una rapida iniezione di una piccola quantità di tracciante

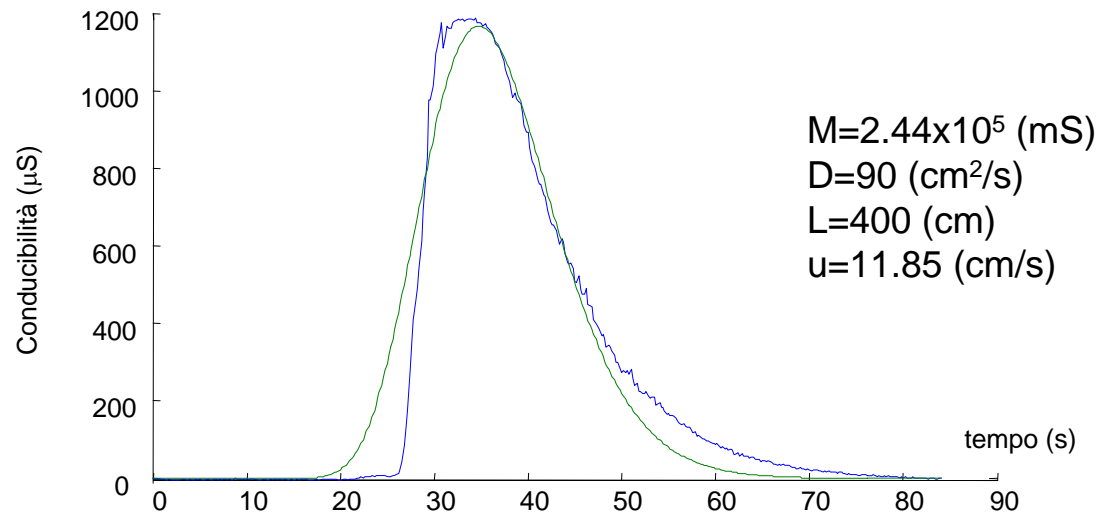


**L'unica incognita è la diffusione  $D$**

$$C_{\delta}(L, t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(L-ut)^2}{4Dt}\right)$$

Punto di misura @  $x = L$

*Come tracciante si può usare sale da cucina (NaCl) che aumenta la conducibilità dell'acqua e come rivelatore un conduttivimetro.*

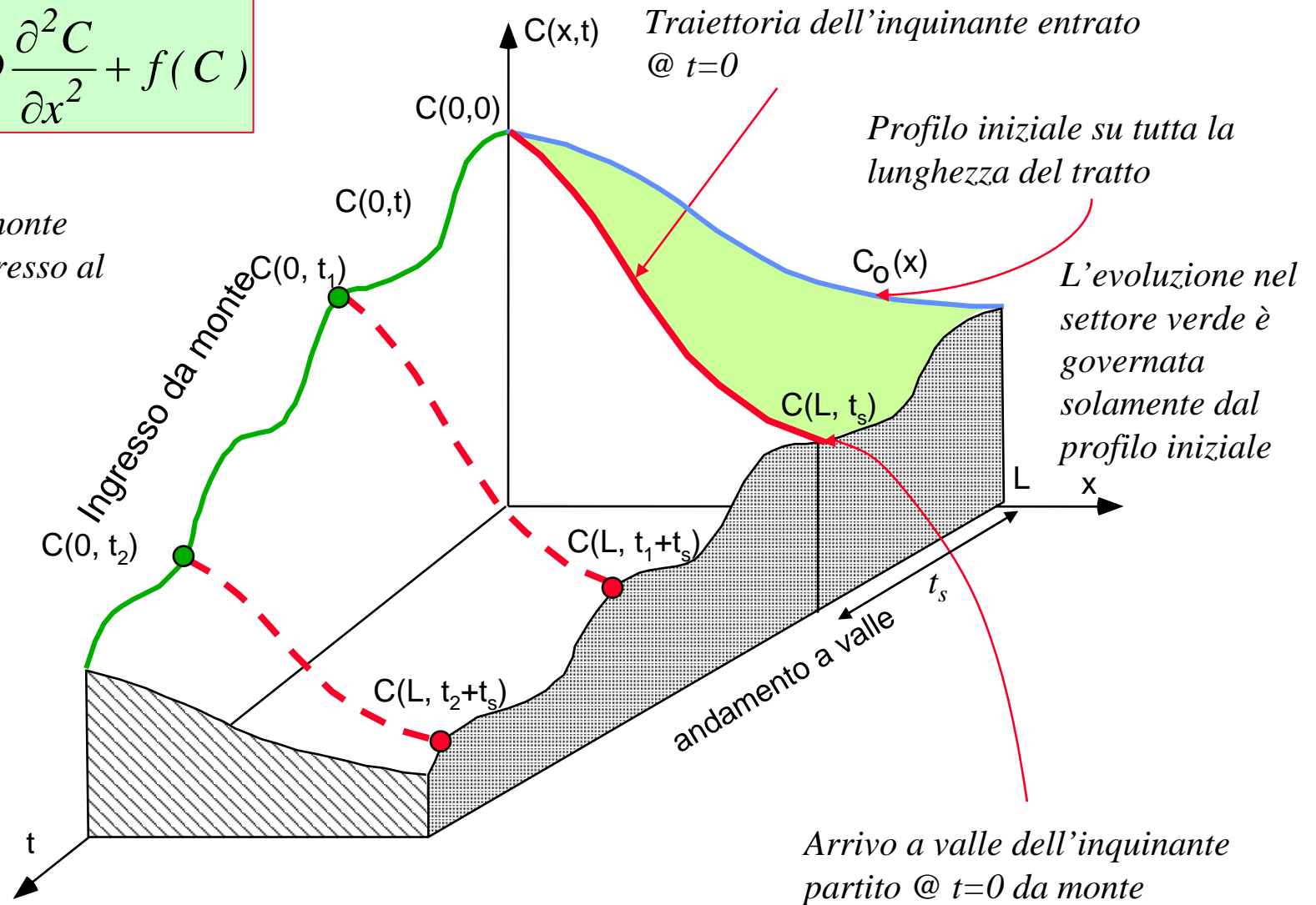


*L'accordo fra dati e modello è tanto migliore quanto maggiore è la portata, perché si così si riducono effetti di "zone morte" di ristagno del tracciante.*

# Evoluzione del modello diffusivo

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f(C)$$

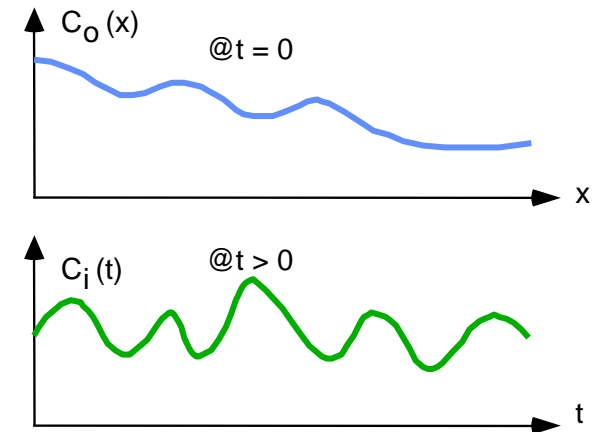
La condizione a monte rappresenta l'ingresso al tratto per  $t > 0$



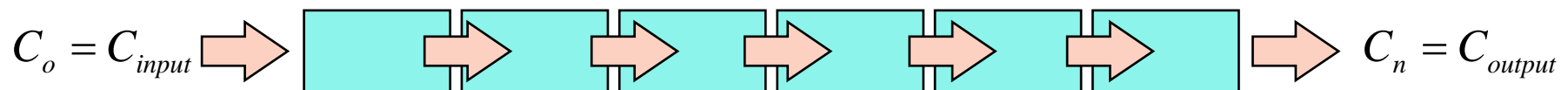
# Condizioni al contorno

- Condizioni al contorno "aperte"

$$\boxed{\begin{aligned} C(x, 0) &= C_o(x) && \text{per } t = 0 \text{ e } x \in (0, L) \\ C(0, t) &= C_i(t) && \text{per } x = 0 \text{ e } t > 0 \end{aligned}}$$



- $C_o(x)$  rappresenta il profilo iniziale di concentrazione lungo tutto il reattore all'istante iniziale
- $C_i(t)$  costituisce l'ingresso al reattore per ogni istante successivo.
- L'equazione di diffusione difficilmente ha una semplice soluzione analitica, salvo alcuni casi particolari.
- La soluzione si determina generalmente per via numerica attraverso una discretizzazione spaziale del reattore (rappresentazione "a celle")



# Reattore Diffusivo Stazionario

- Annullando la derivata rispetto al tempo, si ha l'andamento stazionario della concentrazione lungo il reattore

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} + f(C) = \frac{dC}{dt} = 0$$

- Dalle condizioni al contorno complete viste in precedenza è sufficiente trattenere due condizioni, ad esempio la concentrazione (stazionaria) all'ingresso ed all'uscita del reattore.
- La determinazione del profilo stazionario diviene un problema di condizioni al contorno (*Boundary Value Problem*)
- Si noti anche che per  $D$  tendente a 0 si ritrova l'equazione del Plug-Flow con velocità di scorrimento  $u$ .
- Questa equazione può anche servire come “innesco” per quella completa, utilizzando la sua soluzione  $C_0(x)$  come profilo iniziale lungo il reattore.

# Equazione diffusiva stazionaria

---

- Normalizzando la lunghezza  $z=x/L$  si ha l'equazione adimensionale

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{uL}{D} \cdot \frac{dC}{dz} + \frac{kL^2}{D} \cdot C$$

- da cui si ricava l'equazione di secondo grado

$$s^2 - \frac{uL}{D} s - \frac{kL^2}{D} = 0$$

- Gli autovalori del sistema sono le radici di questa equazione

$$\lambda = \frac{\frac{uL}{D} \pm \sqrt{\left(\frac{uL}{D}\right)^2 + 4 \frac{kL}{D}}}{2}$$

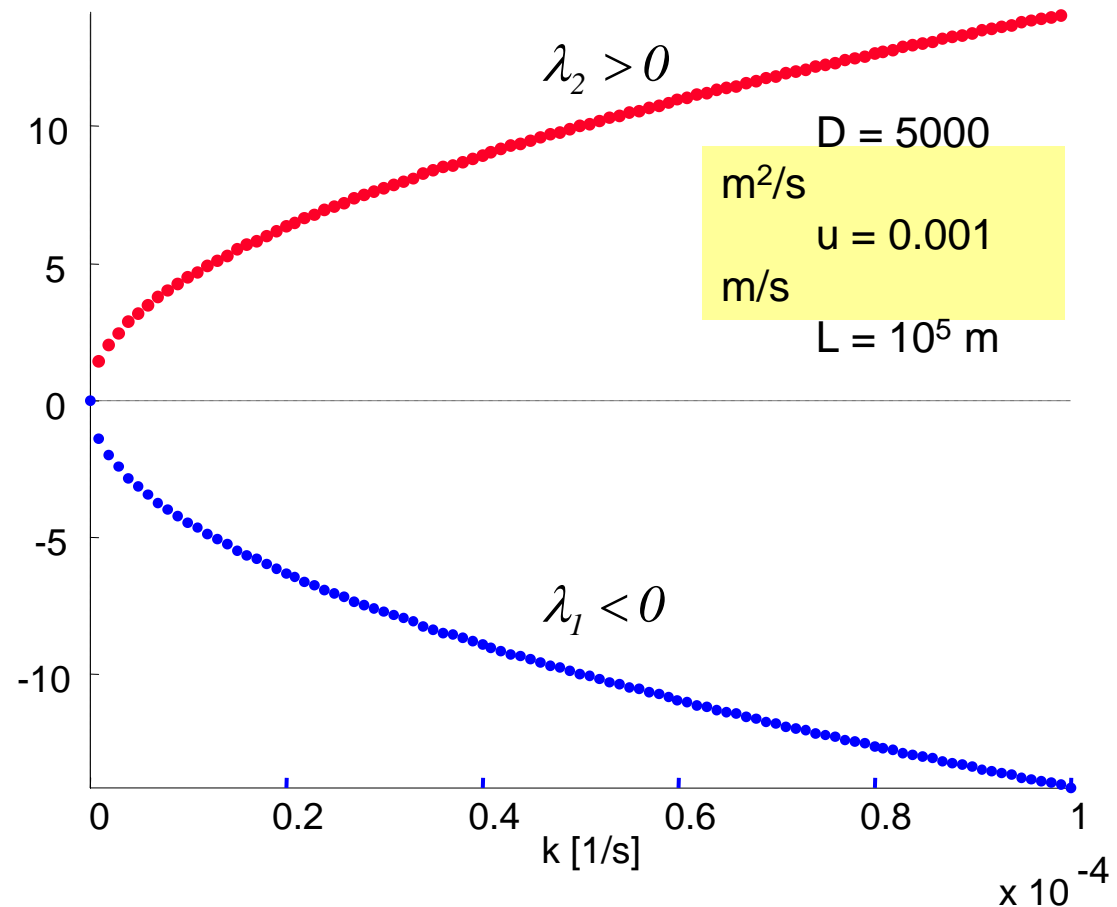
- Esse sono entrambe reali, una positiva e l'altra negativa, perciò la dinamica diffusiva è intrinsecamente ***instabile***

# Comportamento degli autovalori con la cinetica

- In assenza di cinetica ( $k = 0$ ) i due autovalori sono entrambi non negativi e valgono

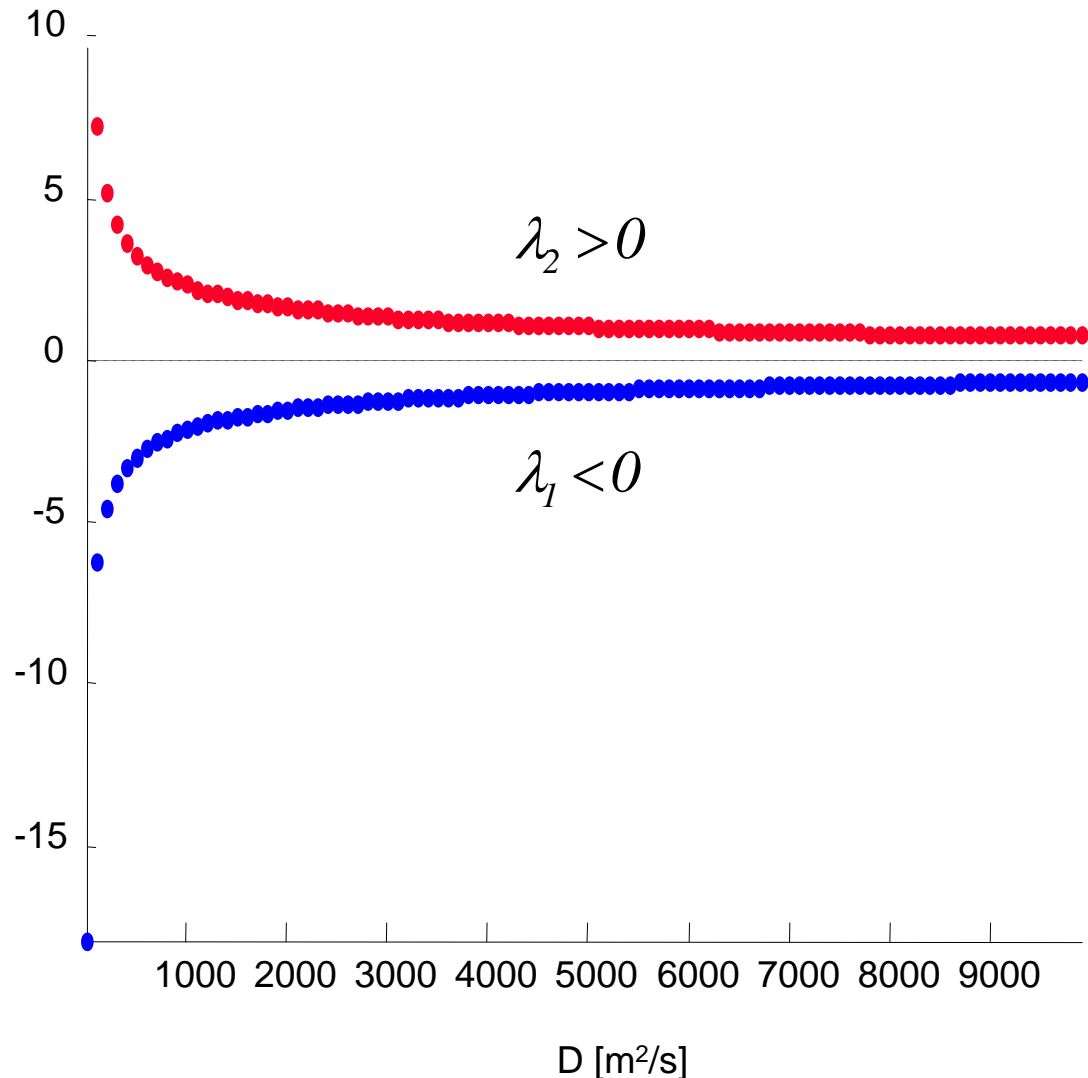
$$\lambda_1 = \frac{uL}{D} \quad \& \quad \lambda_2 = 0$$

- All'aumentare della cinetica aumenta la distanza tra i due autovalori che divergono in valore, con segno opposto.
- L'autovalore positivo è quindi dominante e rende instabile il sistema.



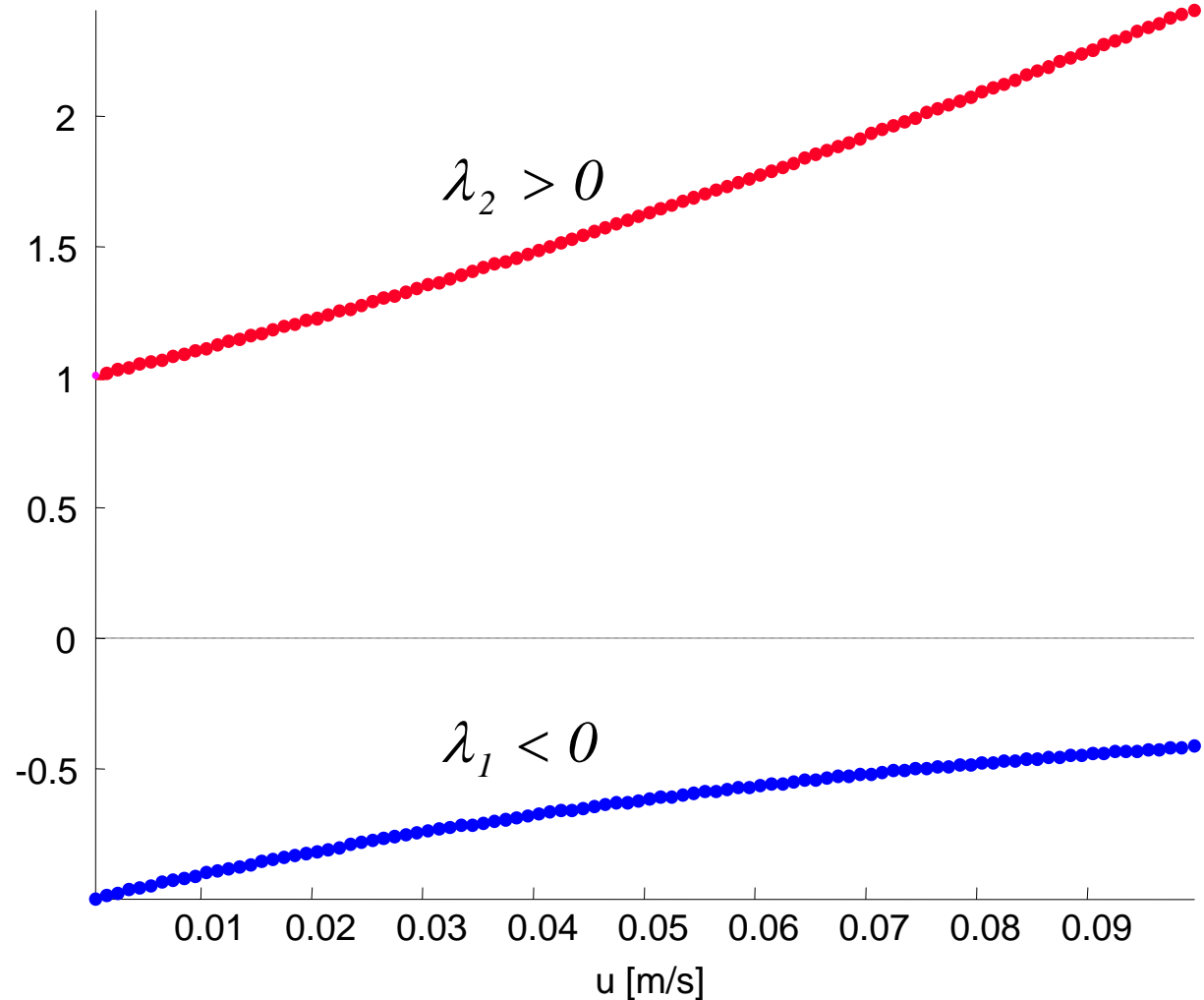
# Comportamento degli autovalori con la diffusività

- ❑ Per valori relativamente bassi del coefficiente di diffusività i due autovalori sono molto distanti e quindi il positivo è fortemente dominante, rendendo praticamente inutilizzabile l'equazione.
- ❑ Al crescere della diffusione diminuisce il valore assoluto di entrambi gli autovalori, che tendono a zero.
- ❑ Perciò l'aumento della diffusività rende il sistema meno "intrattabile"



# Comportamento degli autovalori con la velocità

- Al crescere della velocità l'autovalore positivo cresce in valore assoluto, mentre il negativo tende a zero.
- La velocità risulta quindi un parametro che crescendo influisce negativamente sulla stabilità dell'equazione diffusiva stazionaria.



# Traiettorie nel piano di fase

---

- L'equazione di secondo ordine

$$\frac{d^2C}{dz^2} = \frac{u}{D} \cdot \frac{dC}{dz} + \frac{k}{D} \cdot C$$

- può essere trasformata in un sistema di stato in forma canonica controllabile ponendo

$$z_1 = C \quad z_2 = \frac{dC}{dz}$$

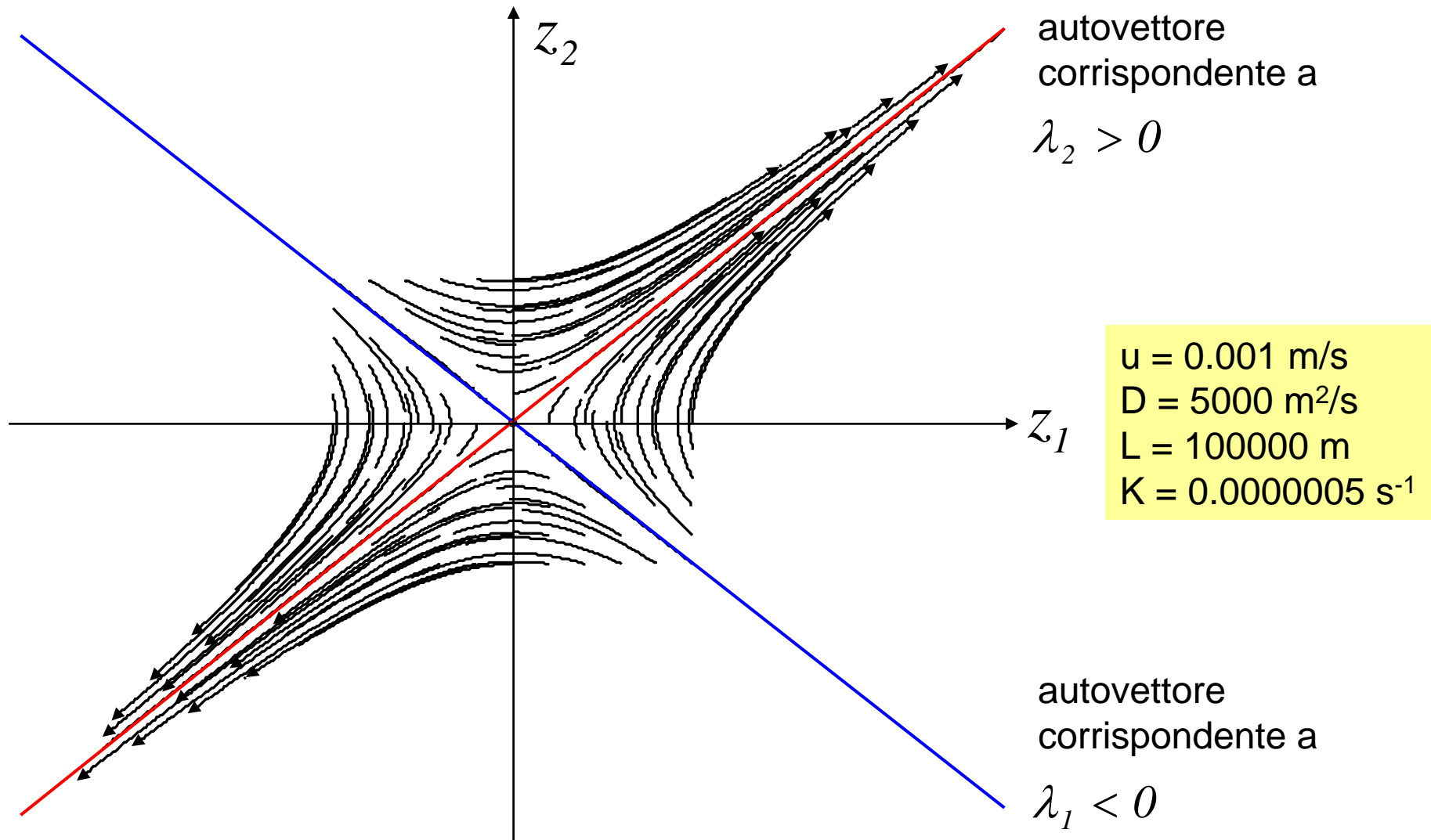
- Si ottiene così il sistema

$$\begin{bmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \frac{L^2 k}{D} & \frac{uL}{D} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

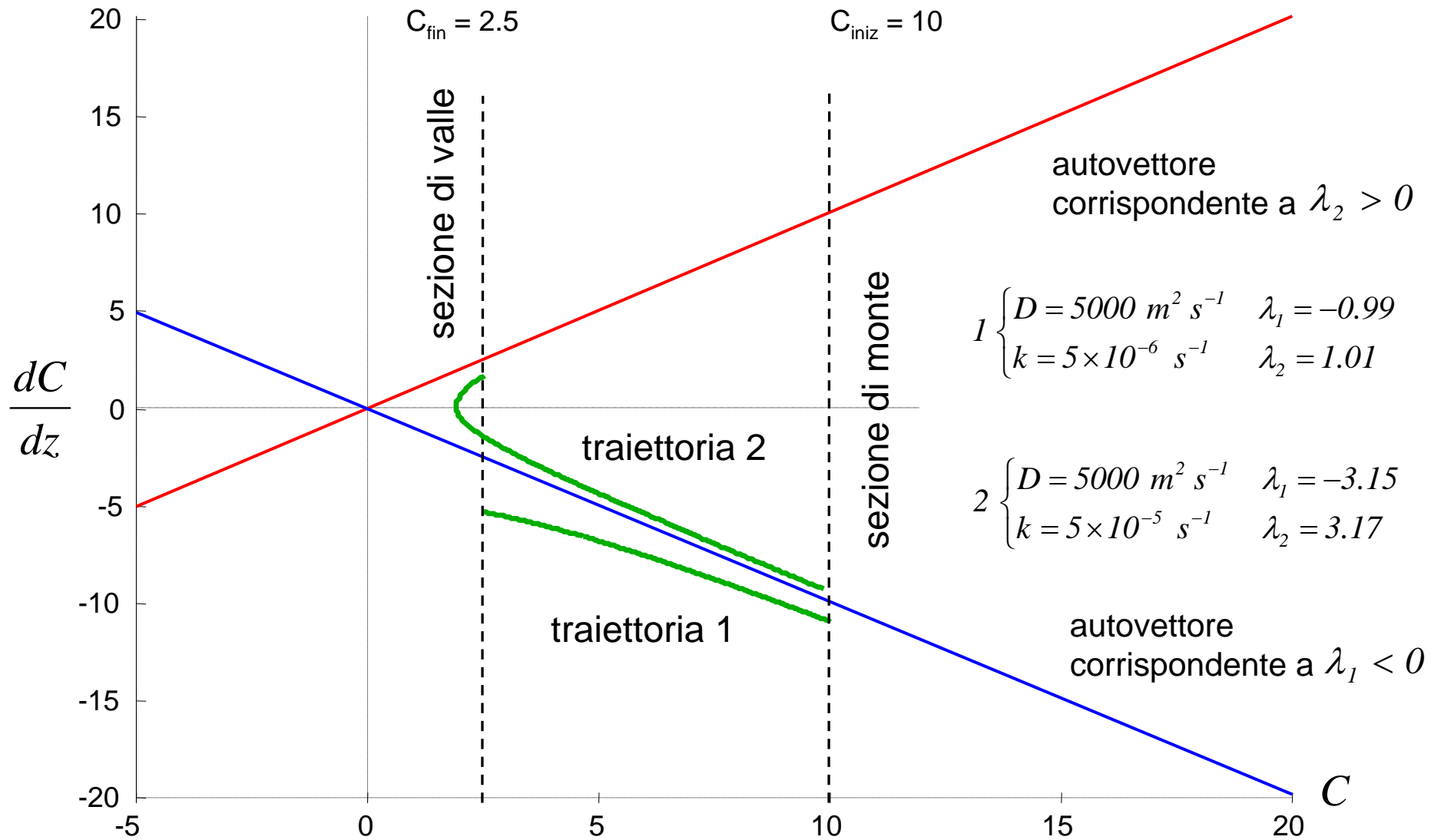
- Il cui unico punto di equilibrio  $[0 \ 0]^T$  è una sella, essendo i due autovalori reali e di segno opposto.

$$\lambda_1 < 0 \quad \& \quad \lambda_2 > 0$$

# Traiettorie nel piano di fase



# Variazione delle traiettorie in funzione della cinetica



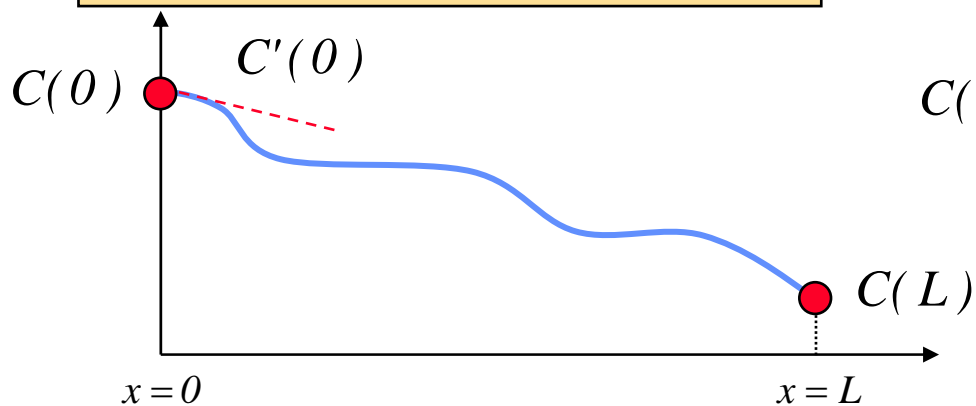
# Problemi al contorno nel caso stazionario

Dato che l'equazione è del secondo ordine,  
servono **due** condizioni iniziali per risolverla:  
in generale, i metodi numerici richiedono le condizioni iniziali

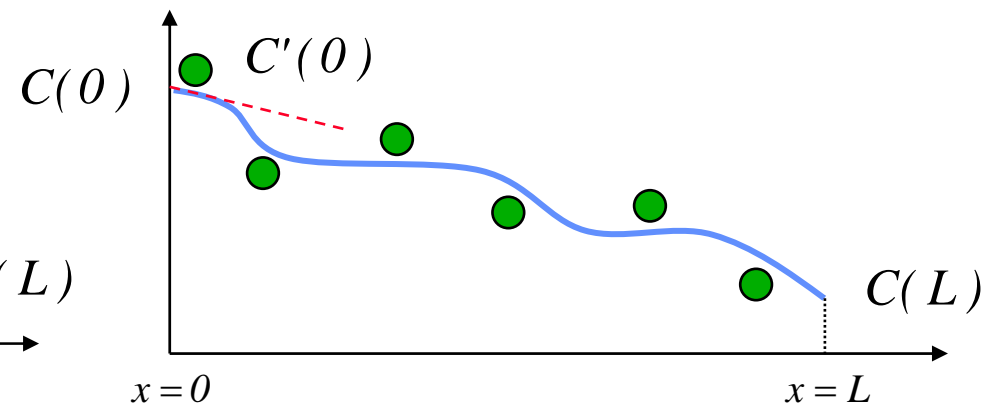
*Condizioni iniziali*  
 $C(0)$  e  $C'(0)$

In pratica si possono invece avere due casi

*Condizioni agli estremi*  
 $C(0)$  e  $C(L)$



*Condizioni lungo il percorso*  
 $\{C_i^{data} \quad i = 1, \dots, N_{data}\}$



# Condizioni al contorno

## □ *Condizioni agli estremi:*

- E' data la concentrazione a monte  $C(0)$  e a valle  $C(L)$
- D'altra parte i metodi numerici di integrazione numerica richiedono condizioni a monte:  $C(0)$  e  $C'(0)$
- Si determina la derivata a monte  $C'(0)$  in modo che la soluzione coincida con la condizione data a valle:  $C'(0) \rightarrow C(L)$

$$\min_{C'(0)} (C_{mod}(L) - C_{data}(L))^2$$

- Questa procedura è detta “*shooting*” perché assomiglia al tiro al bersaglio: si varia l'alzo iniziale (@  $x = 0$ ) per centrare un bersaglio @  $x = L$ .

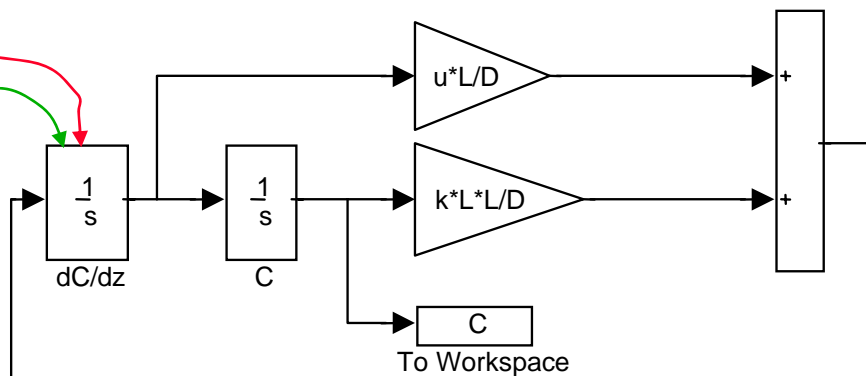
## □ *Condizioni lungo il percorso:*

- In questo caso le condizioni sono troppe per essere tutte soddisfatte
- Si cerca una soluzione che minimizza la somma degli scarti al quadrato fra punti dati e valori forniti dal modello per gli stessi valori di  $x$

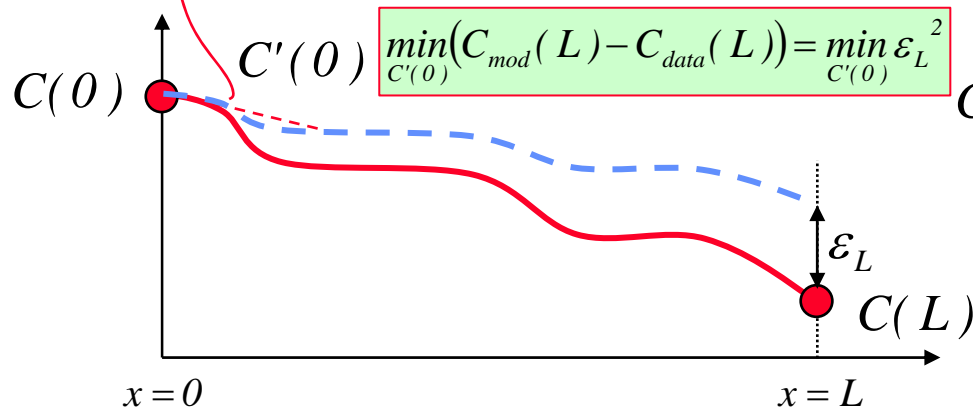
$$\min_{C'(0)} \sum_i (C_i^{mod} - C_i^{data})^2$$

# Soluzione numerica del problema al contorno

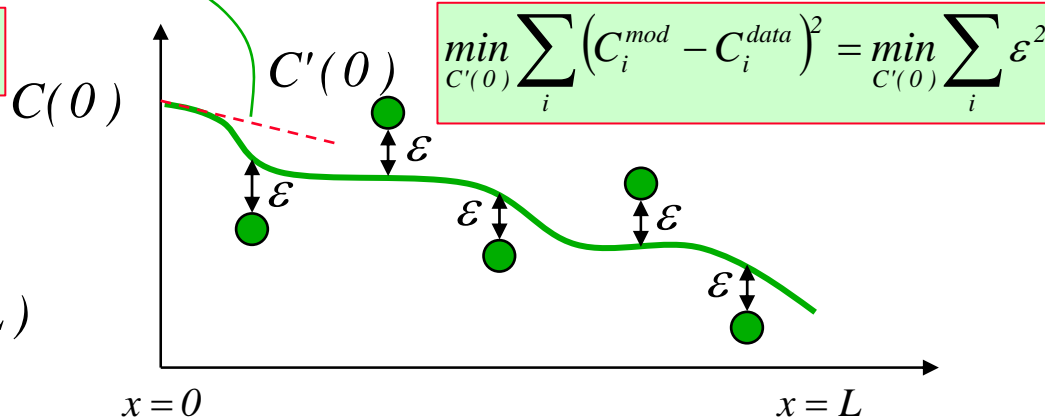
$$\frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{uL}{D} \frac{dC}{dz} + \frac{L^2 k}{D} C \quad z = \frac{x}{L}$$



Si può usare lo stesso algoritmo di minimizzazione, ma la funzione obiettivo è diversa, pur dovendo essere in ambo i casi una funzione **positiva**

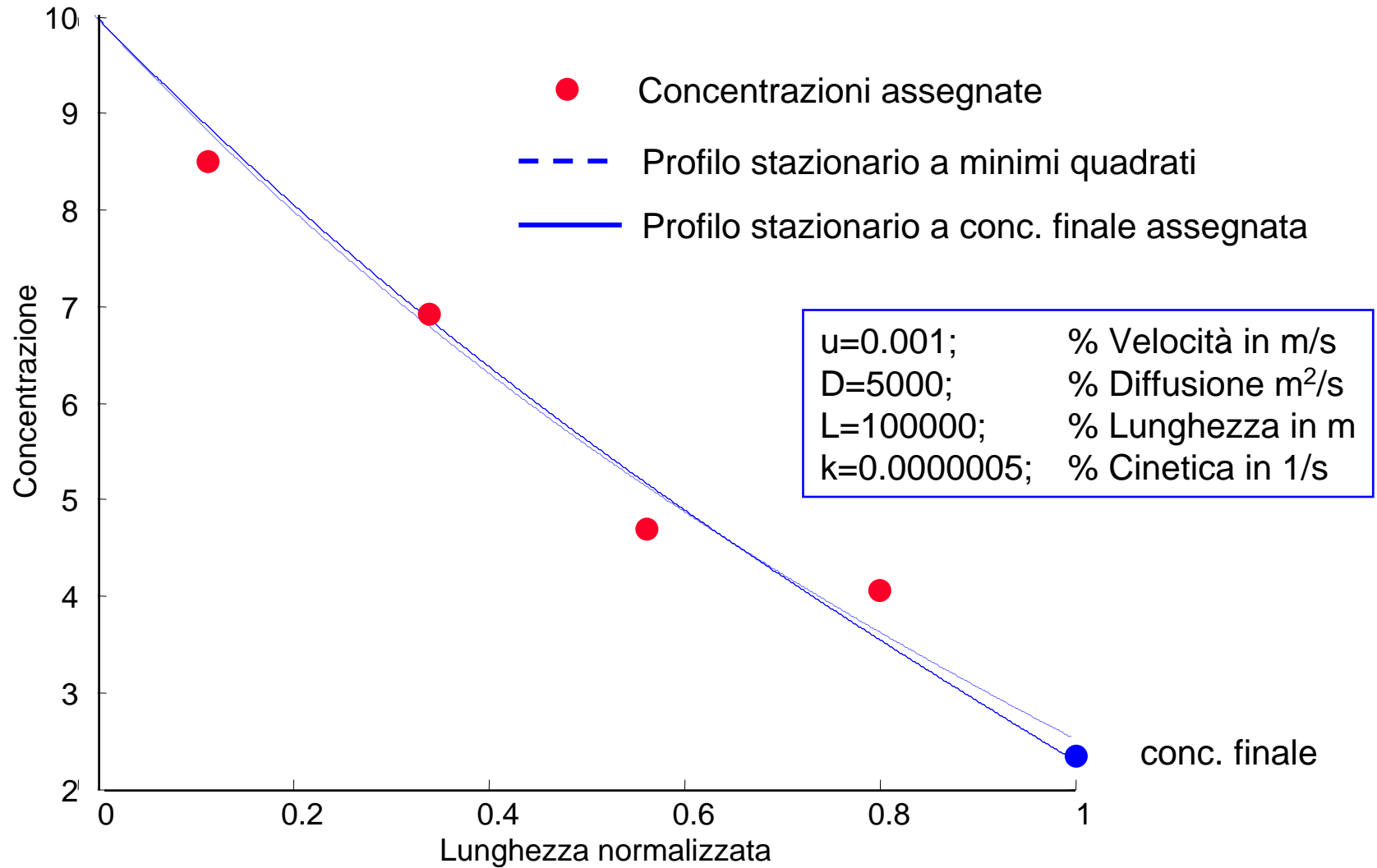


$$\min_{C'(0)} (C_{mod}(L) - C_{data}(L)) = \min_{C'(0)} \epsilon_L^2$$



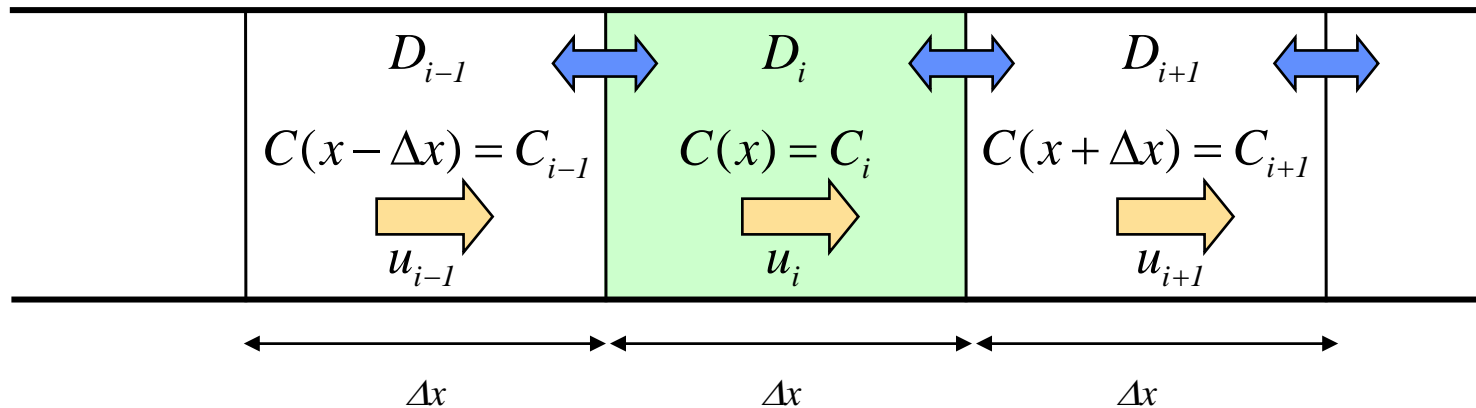
$$\min_{C'(0)} \sum_i (C_i^{mod} - C_i^{data})^2 = \min_{C'(0)} \sum_i \epsilon^2$$

# Paragone fra le due soluzioni



# Discretizzazione spaziale dell'equazione diffusiva

- Si suddivide il reattore in un insieme di celle contigue in ciascuna delle quali si può ritenere costante: la concentrazione (C), la velocità (u) e la diffusione (D)



- Sviluppando in serie la concentrazione intorno al valore centrale  $C(x)$

$$C(x + \Delta x) \cong C(x) + \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_x \Delta x^2 \quad C(x - \Delta x) \cong C(x) - \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \Delta x + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_x \Delta x^2$$

- Si hanno le approssimazioni della derivata prima e seconda

$$\frac{\partial C}{\partial x} \cong \frac{C(x + \Delta x) - C(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cong \frac{C(x + \Delta x) - 2C(x) + C(x - \Delta x)}{\Delta x^2}$$

# Discretizzazione spaziale dell'equazione diffusiva

- Sostituendo queste approssimazioni nell'equazione diffusiva, si ottengono n equazioni differenziali ordinarie, una per ciascuna cella ( $i = 1, 2, \dots, n$ )

$$\frac{dC_i}{dt} = -u_i \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta x_i} + D_i \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x_i^2} + f(C_i)$$

*termine di trasporto*
*termine diffusivo*
*termine cinetico*

- La discretizzazione ottenuta con le differenze centrate può divenire *numericamente instabile* per valori piccoli della diffusione D
- Raccogliendo i coefficienti dei vari termini di concentrazione  $C_{i-1}$ ,  $C_i$ ,  $C_{i+1}$ , e ipotizzando per esempio una cinetica del primo ordine  $f(C) = -kC$ , si ha un sistema lineare

$$\frac{dC_i}{dt} = \alpha_i C_{i-1} + (\beta_i - k_i) C_i + \gamma_i C_{i+1}$$

$$\alpha_i = \frac{u_i}{2\Delta x_i} + \frac{D_i}{\Delta x_i^2} \quad \beta_i = -\frac{2D_i}{\Delta x_i^2} \quad \gamma_i = \frac{D_i}{\Delta x_i^2} - \frac{u_i}{2\Delta x_i}$$

# Modello discretizzato in forma matriciale

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_1}{dt} = \alpha_1 C_{ingr} + (\beta_1 - k_1)C_1 + \gamma_1 C_2 \\ \frac{dC_2}{dt} = \alpha_2 C_1 + (\beta_2 - k_2)C_2 + \gamma_2 C_3 \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dC_n}{dt} = \alpha_n C_{n-1} + (\beta_n - k_n + \gamma_n)C_n \end{array} \right.$$

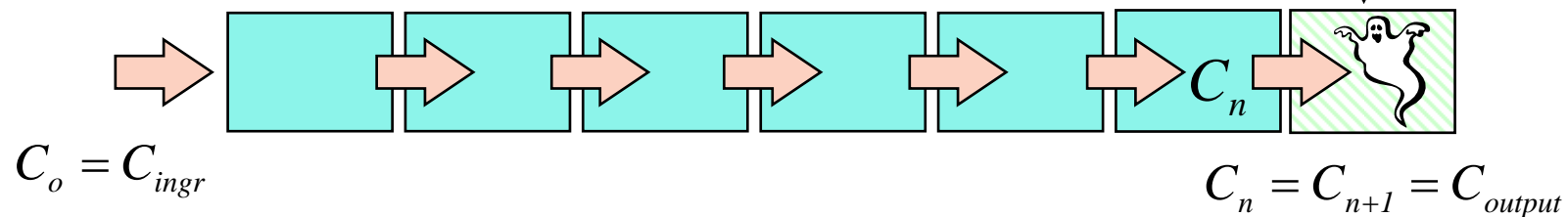
La cinetica in ciascuna cella dipende dalla concentrazione delle due adiacenti (a monte e a valle) oltre che dalla propria concentrazione

↑ Dalla cella "fantasma"

$$\begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dot{C}_3 \\ \dots \\ \dot{C}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 - k_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_2 & \beta_2 - k_2 & \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \beta_3 - k_3 & \gamma_3 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_n & \beta_n - k_n + \gamma_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} C_{ingr}$$

# Trattamento numerico dell'equazione diffusiva

- ❑ Condizioni iniziali delle  $n$  equazioni differenziali ordinarie = profilo iniziale di concentrazione lungo tutto il reattore
- ❑ **Problema I:** Trovare un insieme di condizioni iniziali  $\{C_i(0), i = 1, 2, \dots, n\}$  coerente con il modello
  - Possibile soluzione: usare un modello stazionario.
- ❑ **Problema II:** Discretizzazione della precedente soluzione continua in  $n$  celle, corrispondenti alle  $n$  equazioni, scegliendo il valore *più rappresentativo* (concentrazione al centro cella o media delle concentrazioni)
- ❑ **Problema III:** Come trattare le celle estreme
  - Servono  $n+2$  variabili:  $C_o, C_1, \dots, C_n, C_{n+1}$
  - Ipotesi:  $C_o = C_{ingr}$  = ingresso e l'ultima cella "fantasma" con concentrazione pari a quella dell'ultima  $C_n = C_{n+1}$

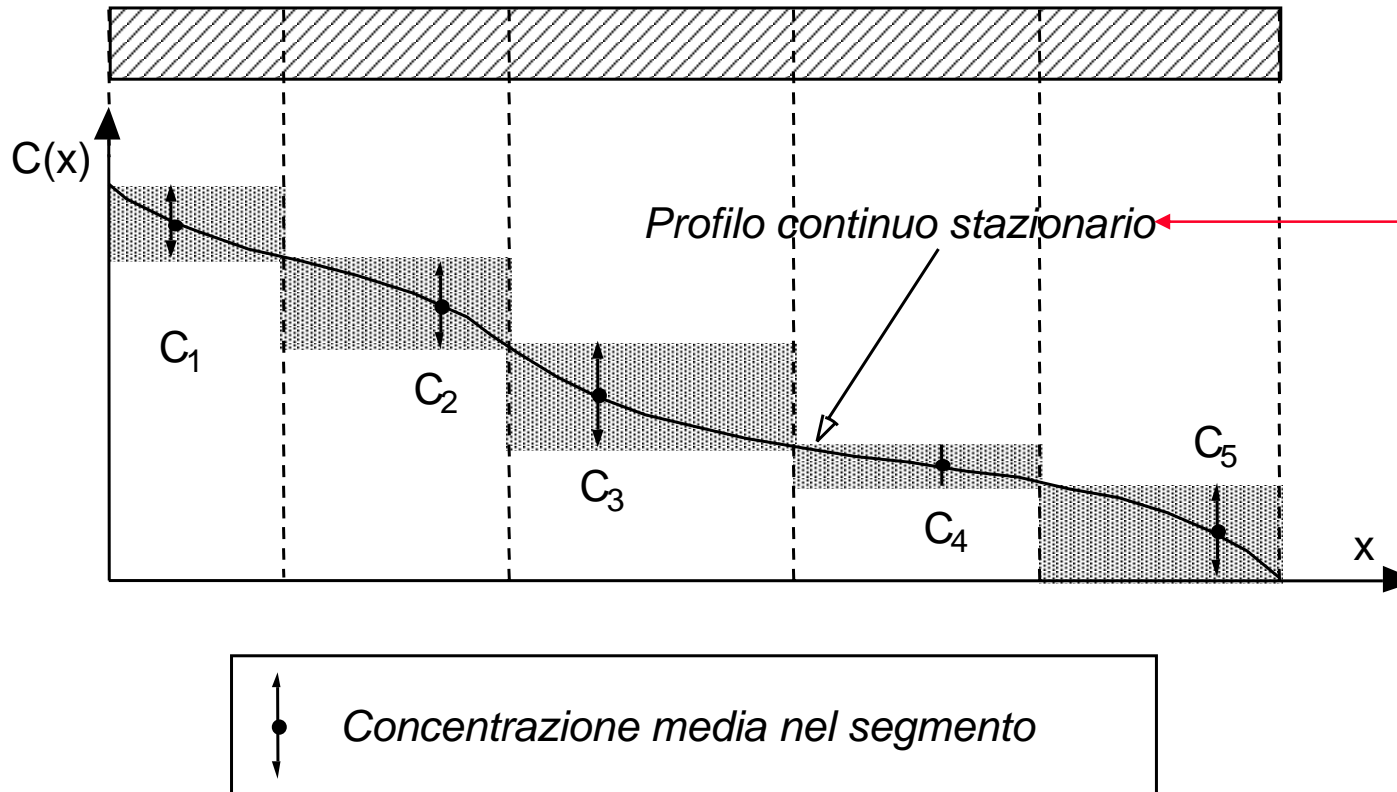


# Profilo continuo lungo le celle

Le condizioni iniziali delle celle si possono ricavare come soluzione della equazione continua stazionaria

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} + f(C) = 0$$

Tratto fluviale diviso in segmenti (celle)



# Forma matriciale del sistema diffusivo discretizzato

- Definendo come vettore di stato le concentrazioni di tutte le celle del reattore e come ingresso la concentrazione della cella 0 “a monte”, si ha la rappresentazione matriciale per la dinamica delle concentrazioni

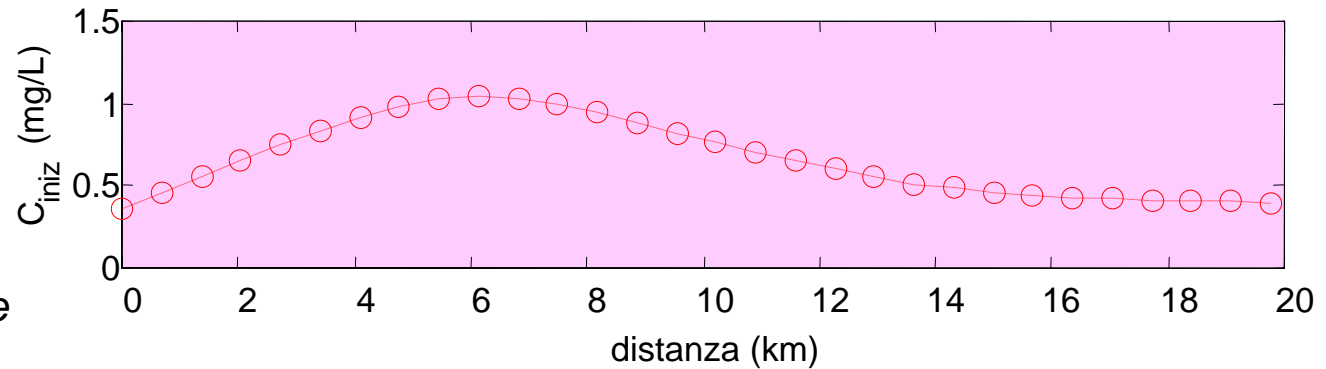
$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{A}\mathbf{C} + \mathbf{b}C_i(t) \quad \mathbf{C} = [C_1 \ C_2, \dots, C_n]^T$$

$$\text{con } \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \beta_1 - k_1 & \gamma_1 & 0 & \dots & 0 \\ \alpha_2 & \beta_2 - k_2 & \gamma_2 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \beta_3 - k_3 & \gamma_3 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \alpha_n & \beta_n - k_n + \gamma_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix}$$

- La matrice  $\mathbf{A}$  è tri-diagonale (a banda centrale): la dinamica di ogni cella dipende solamente da quella delle due contigue.

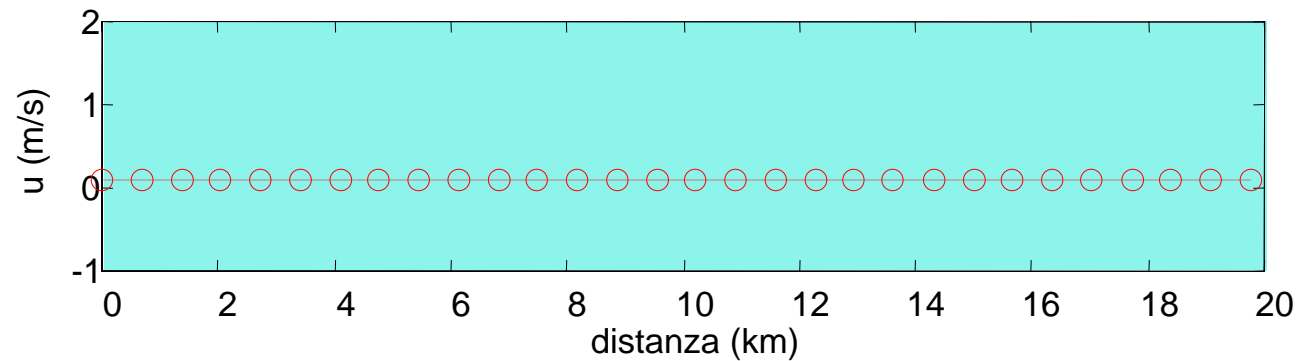
# Esempio di condizioni al contorno

Profilo iniziale  
di concentrazione

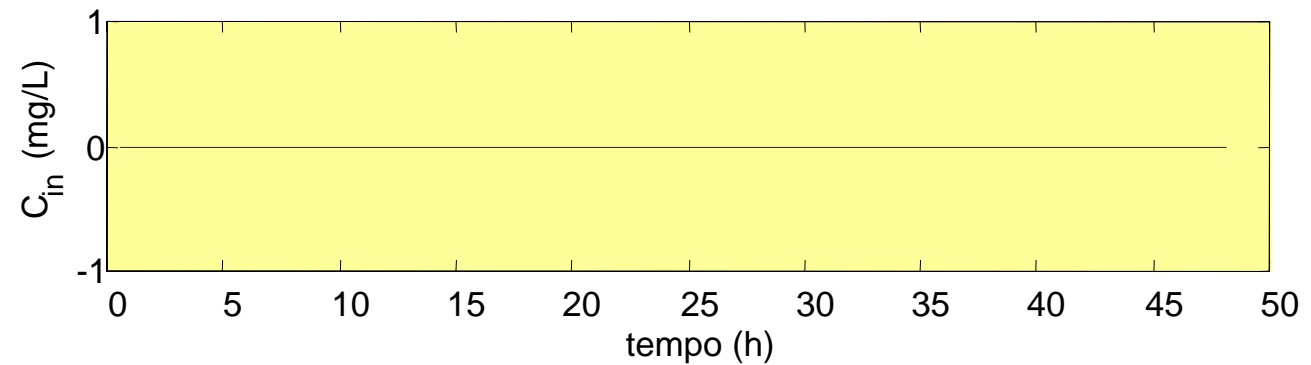


*I cerchi si riferiscono alle  
celle in cui è stato  
suddiviso il fiume*

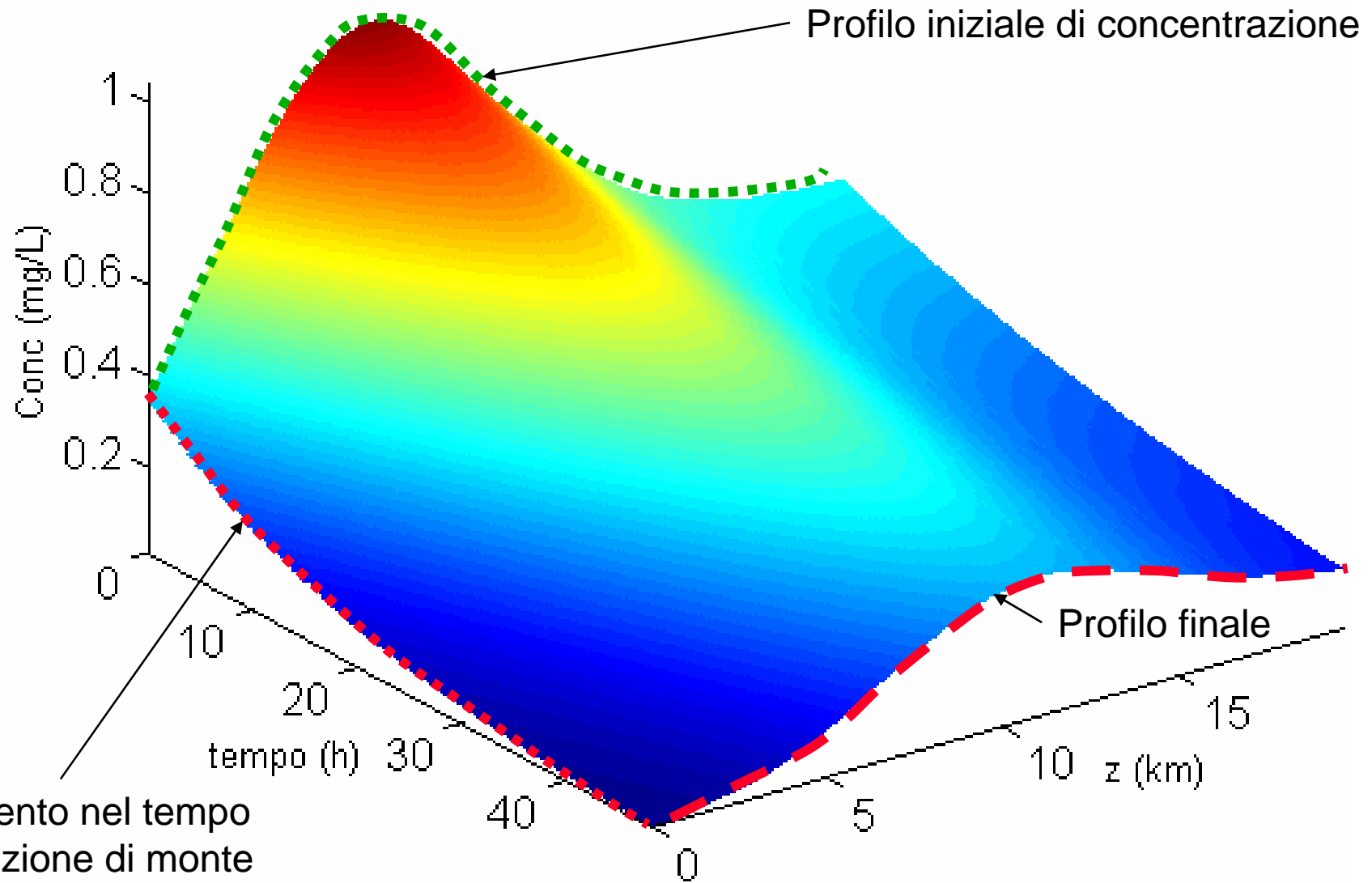
Profilo di velocità



Profilo di ingresso  
da monte

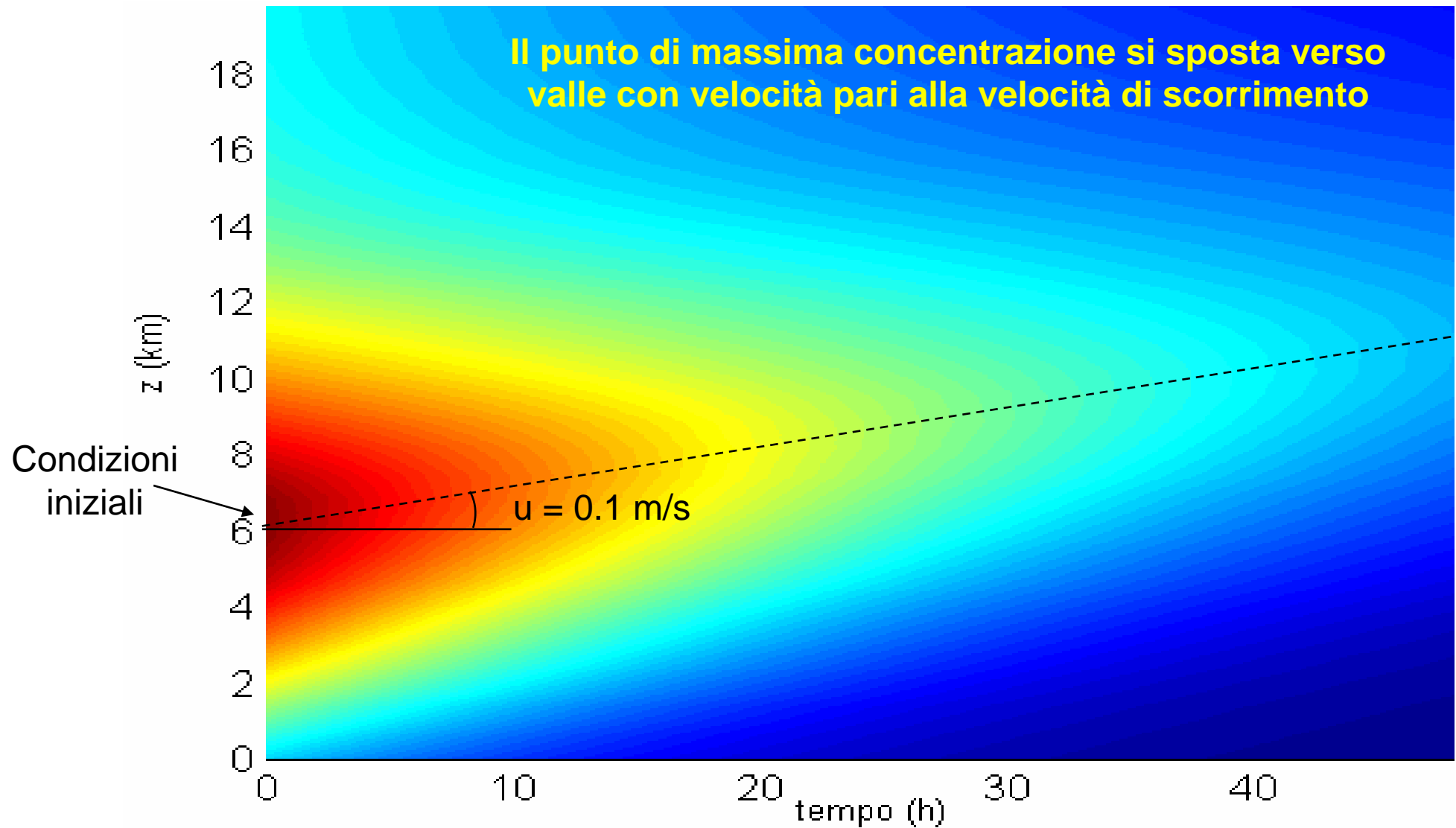


# Andamento nello spazio e nel tempo

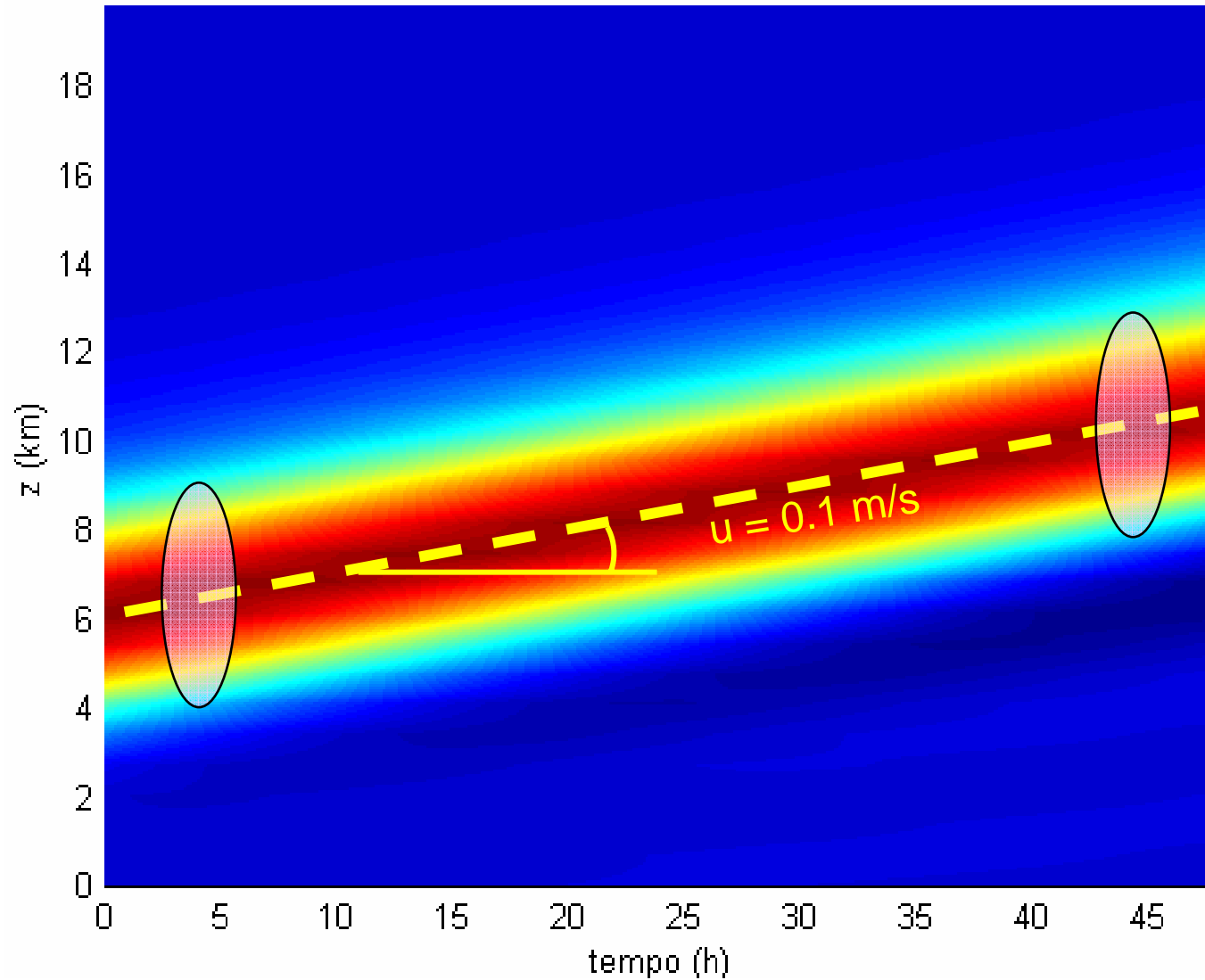


Andamento nel tempo  
della sezione di monte

# Propagazione delle condizioni iniziali



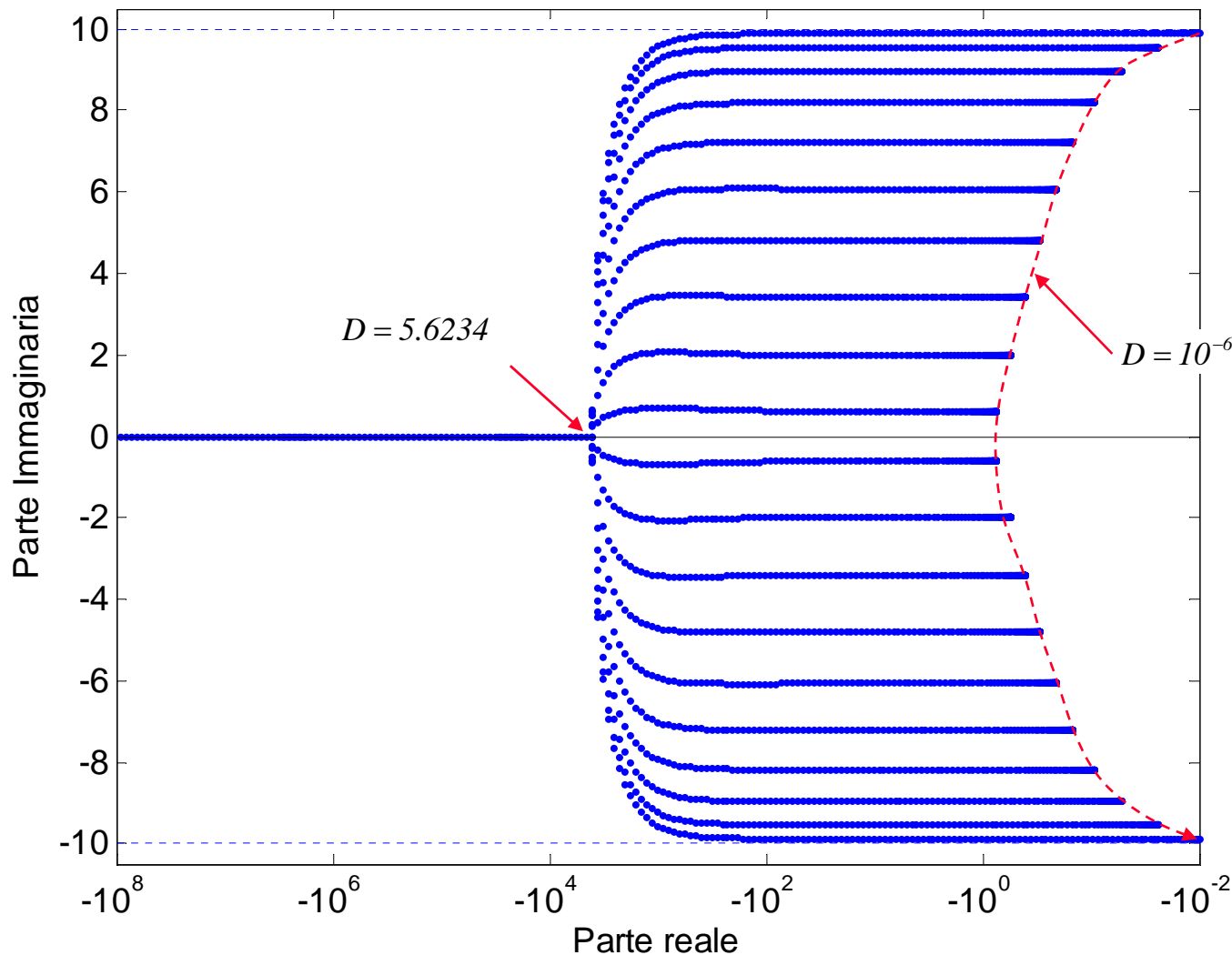
# Diffusione nulla (Plug Flow)



Il profilo iniziale di concentrazione si sposta da monte verso valle con velocità uguale a quella di scorrimento senza deformarsi

L'inquinante resta confinato in una regione di volume uguale a quello iniziale.

# Andamento degli autovalori con D



$N = 20$

$k = 0$

$u = 0.5 \text{ m/s}$

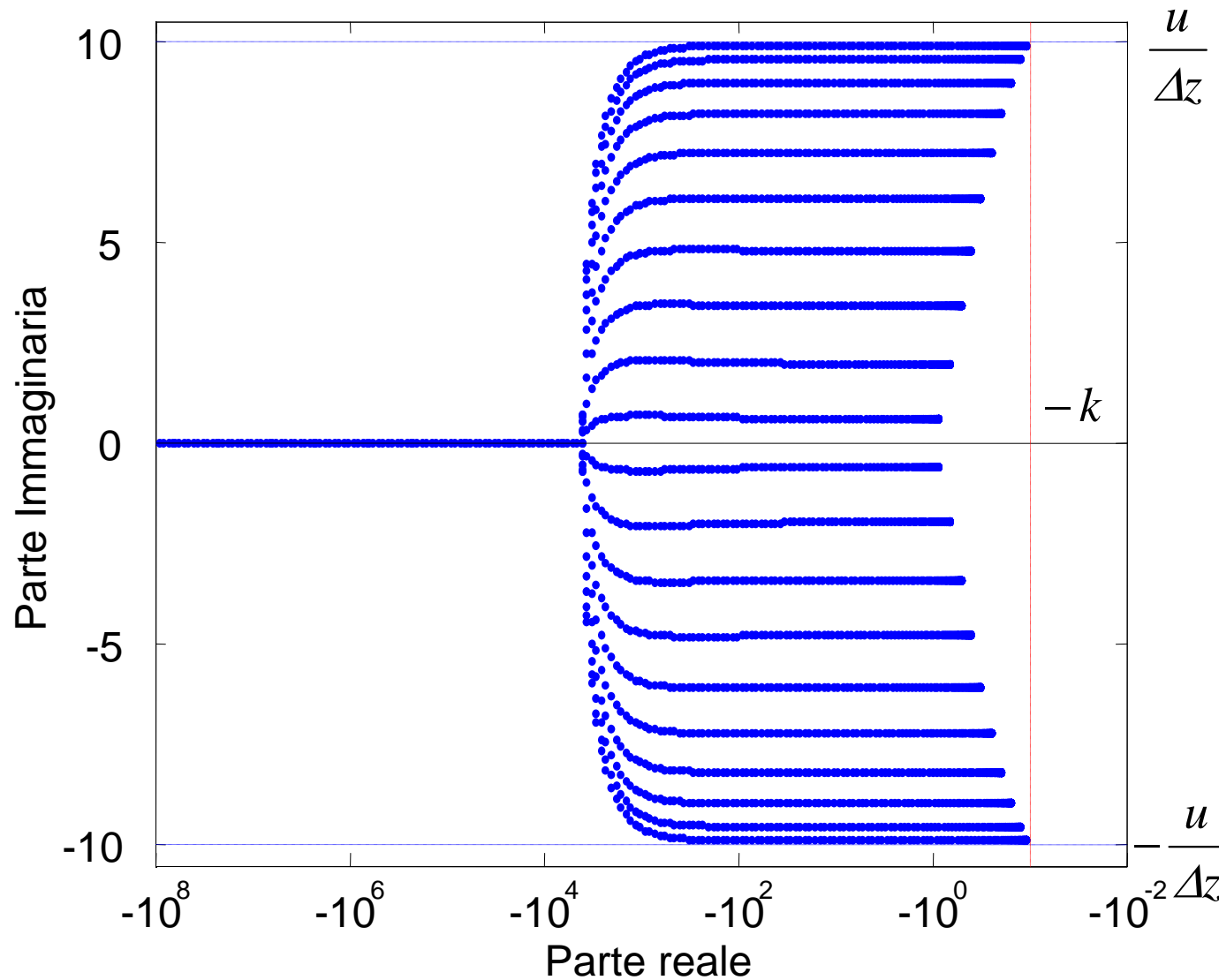
In assenza di cinetica, per D molto piccolo si hanno due autovalori con parte reale quasi nulla

All'aumentare di D la parte reale si fa sempre più negativa e la parte immaginaria decresce.

Oltre un D critico si ha una biforcazione e gli autovalori sono tutti reali negativi tendenti

a  $-\infty$

# Andamento degli autovalori con D



$$\frac{u}{\Delta z}$$

$$N = 20$$

$$k = 0.1$$

$$u = 0.5 \text{ m/s}$$

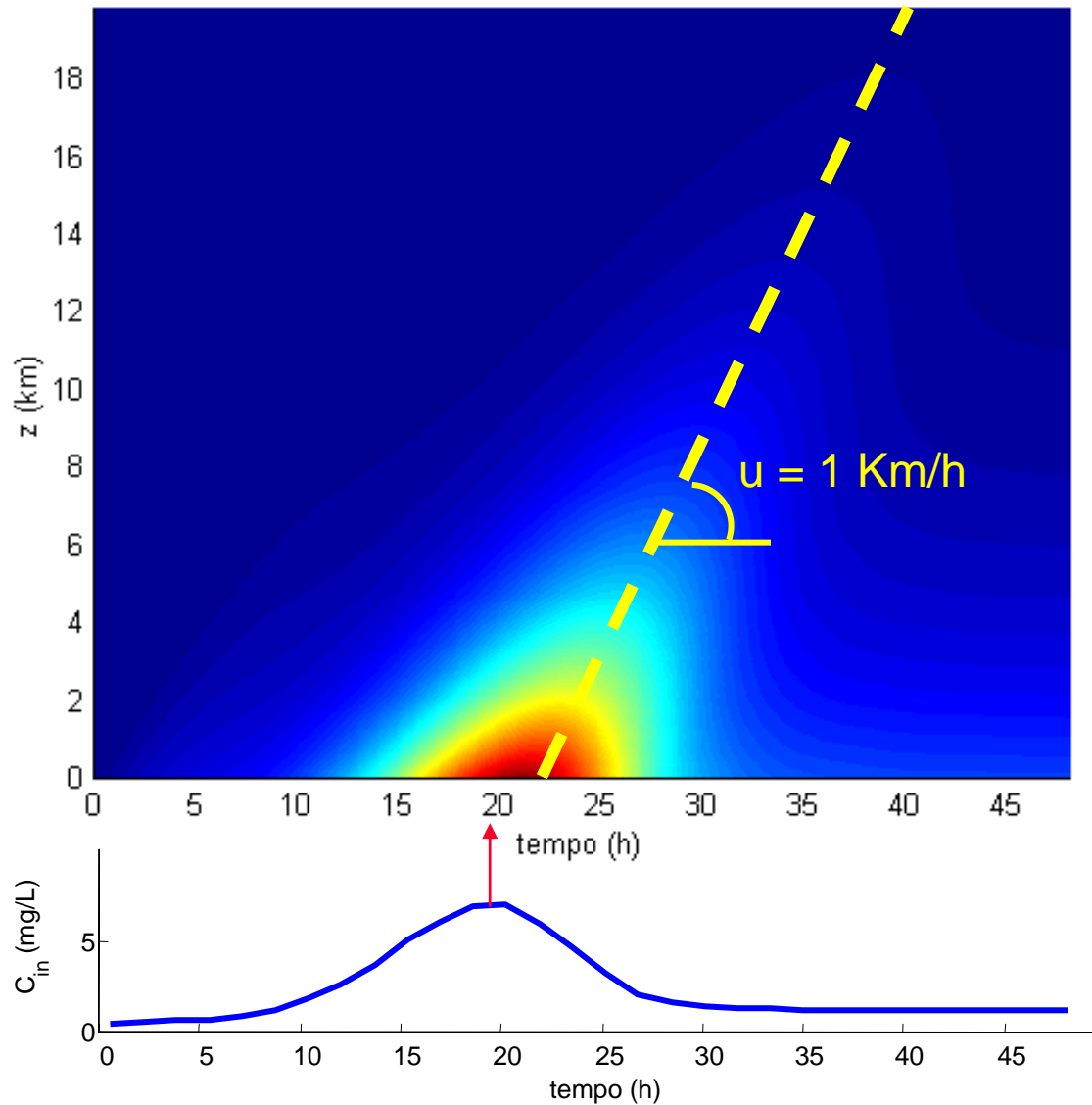
La cinetica  $k$  limita inferiormente la parte reale degli autovalori

All'aumentare di  $D$  la parte reale si fa sempre più negativa e la parte immaginaria decresce.

Oltre un  $D$  critico si ha una biforcazione e gli autovalori sono tutti reali negativi.

**La cinetica tende a stabilizzare**

# Propagazione a valle di un impulso da monte

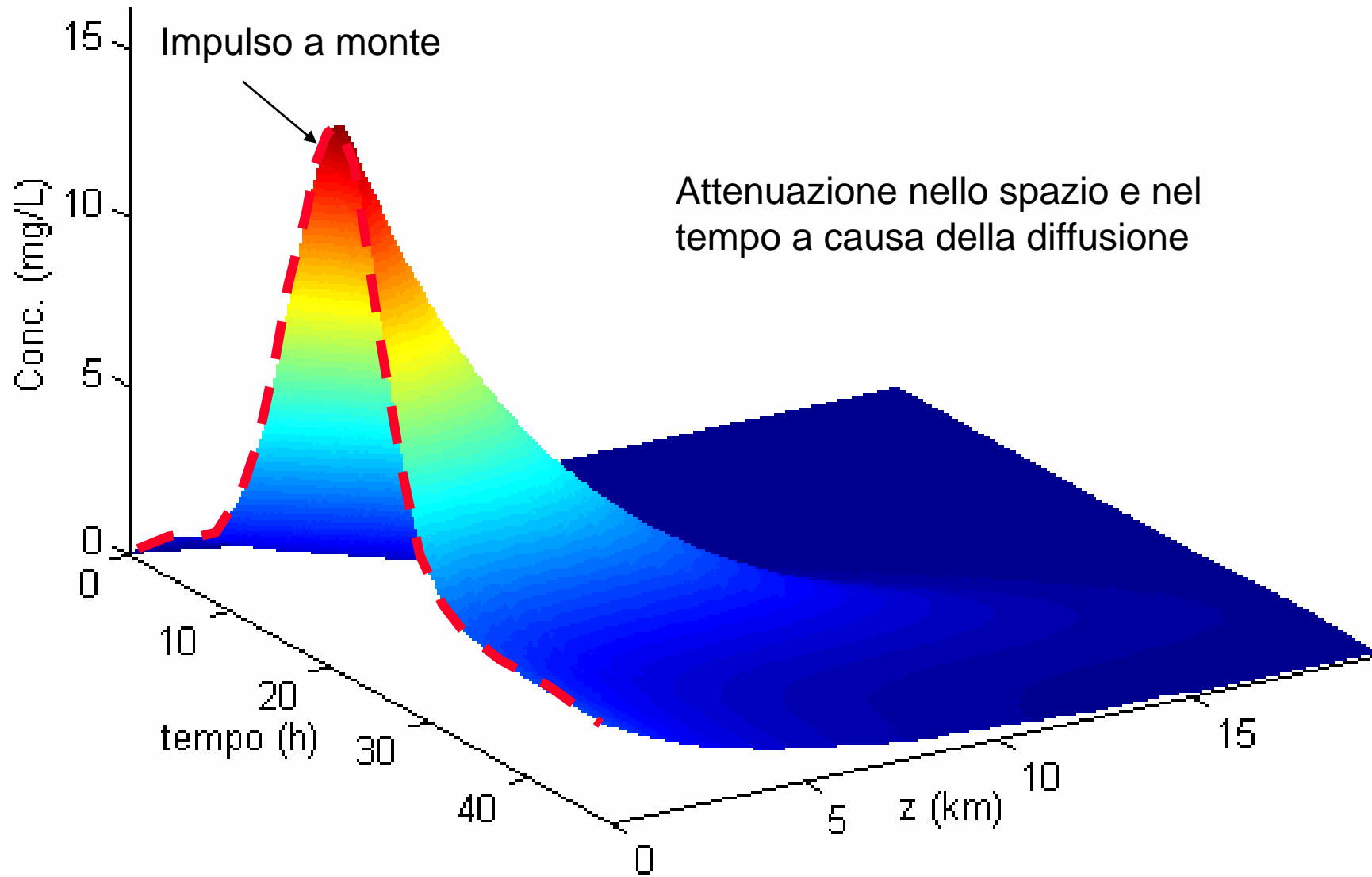


Condizioni iniziali  
tutte nulle

$u = 1$  Km/h  
 $D = 0.1$  m<sup>2</sup>/s

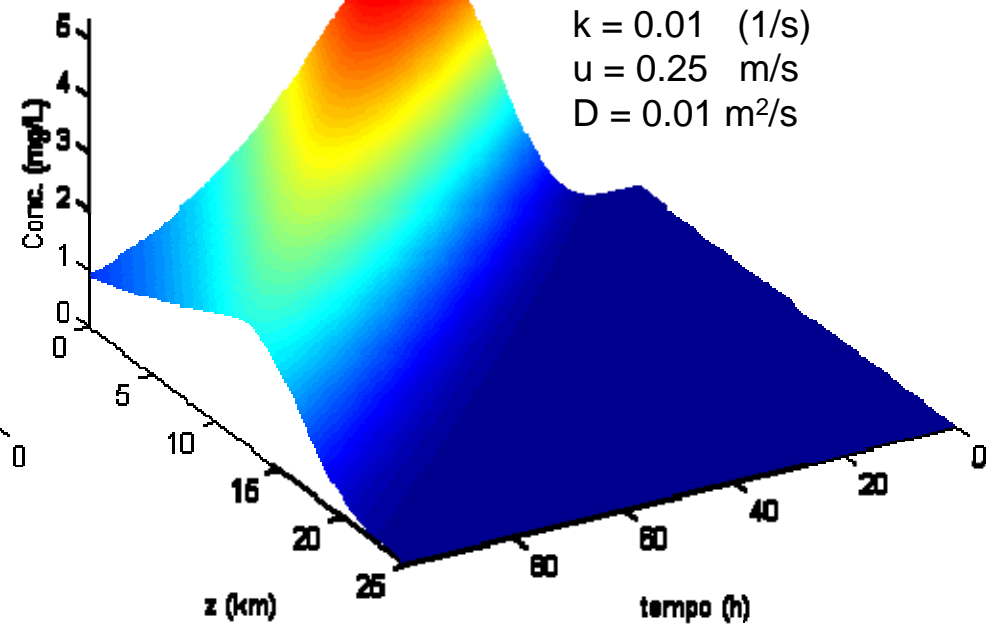
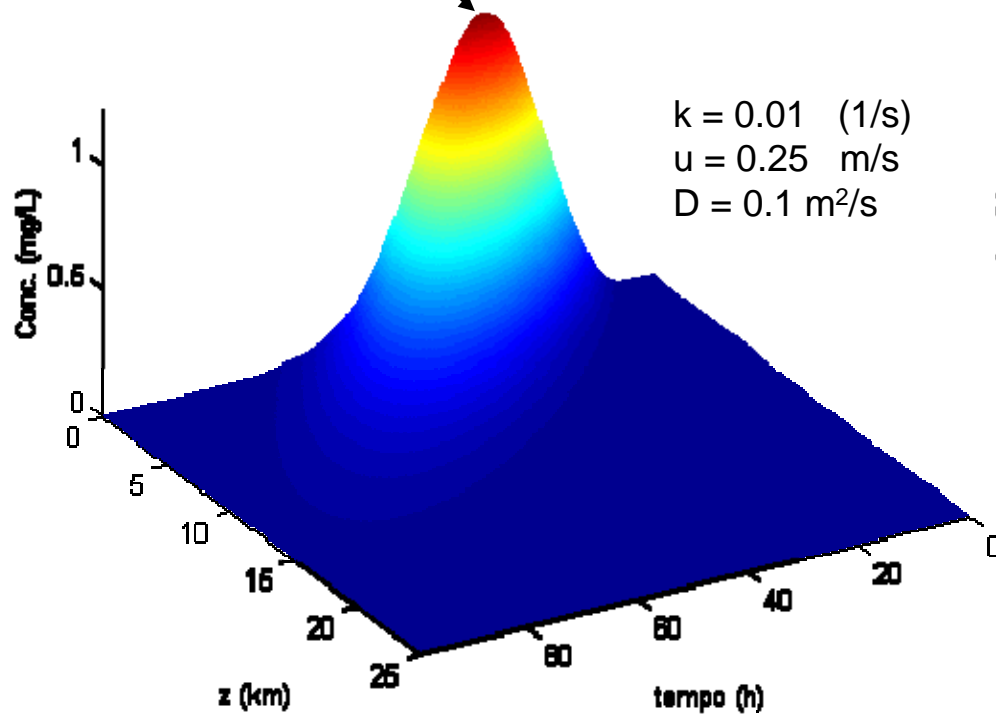
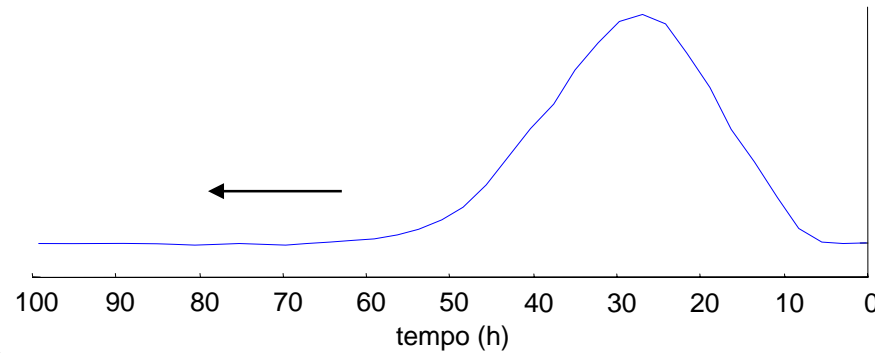
Il picco di inquinante  
si propaga verso  
valle con la velocità  
di scorrimento

# Propagazione a valle di un impulso da monte



# Risposta all'impulso al variare di D

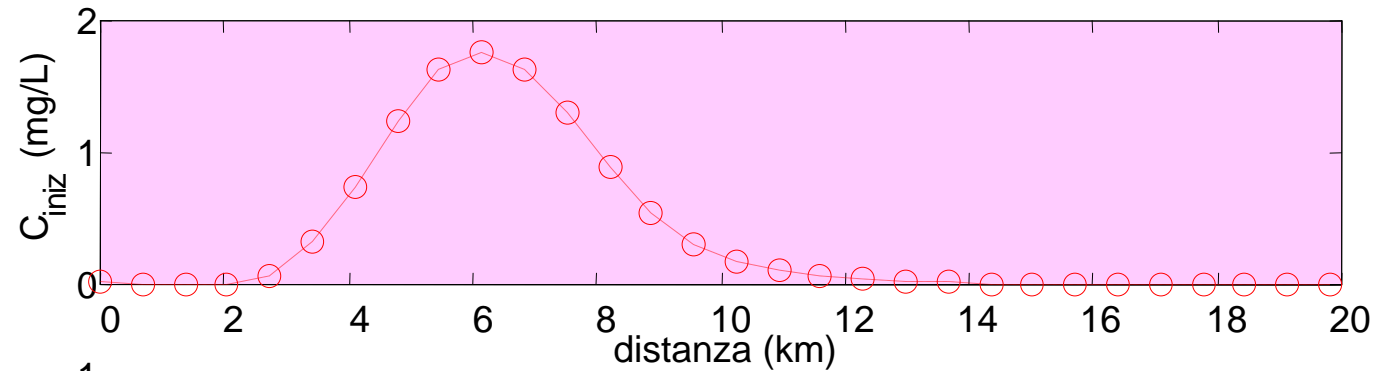
Il picco è più basso perché la maggiore diffusione propaga più velocemente la massa



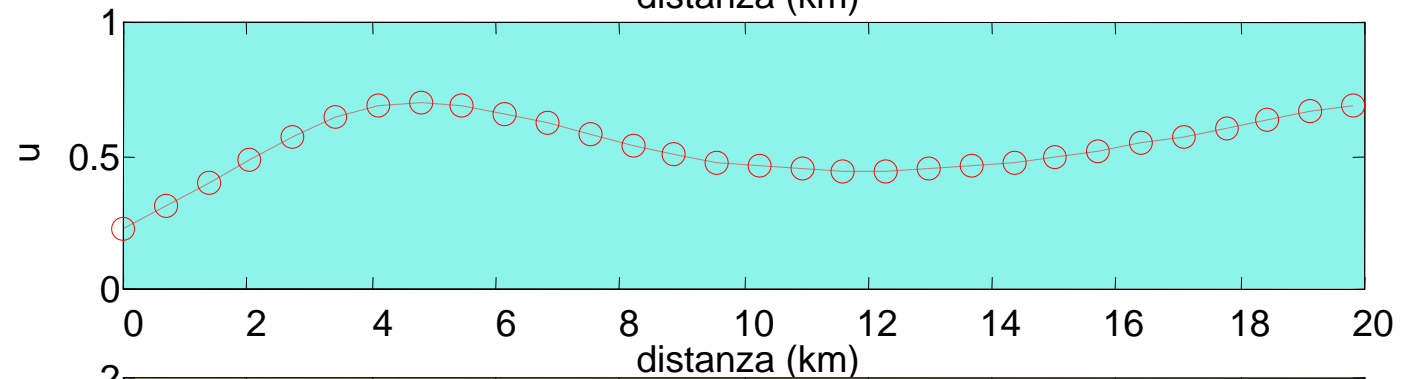
# Condizioni al contorno tempo-varianti

Profilo iniziale  
di concentrazione

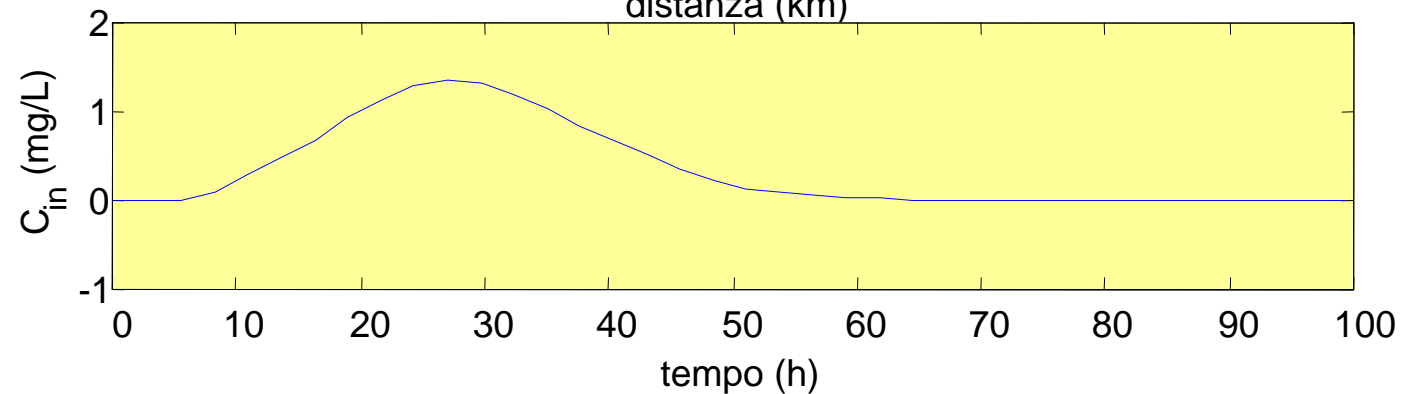
*I cerchi si riferiscono alle  
celle in cui è stato  
suddiviso il fiume*



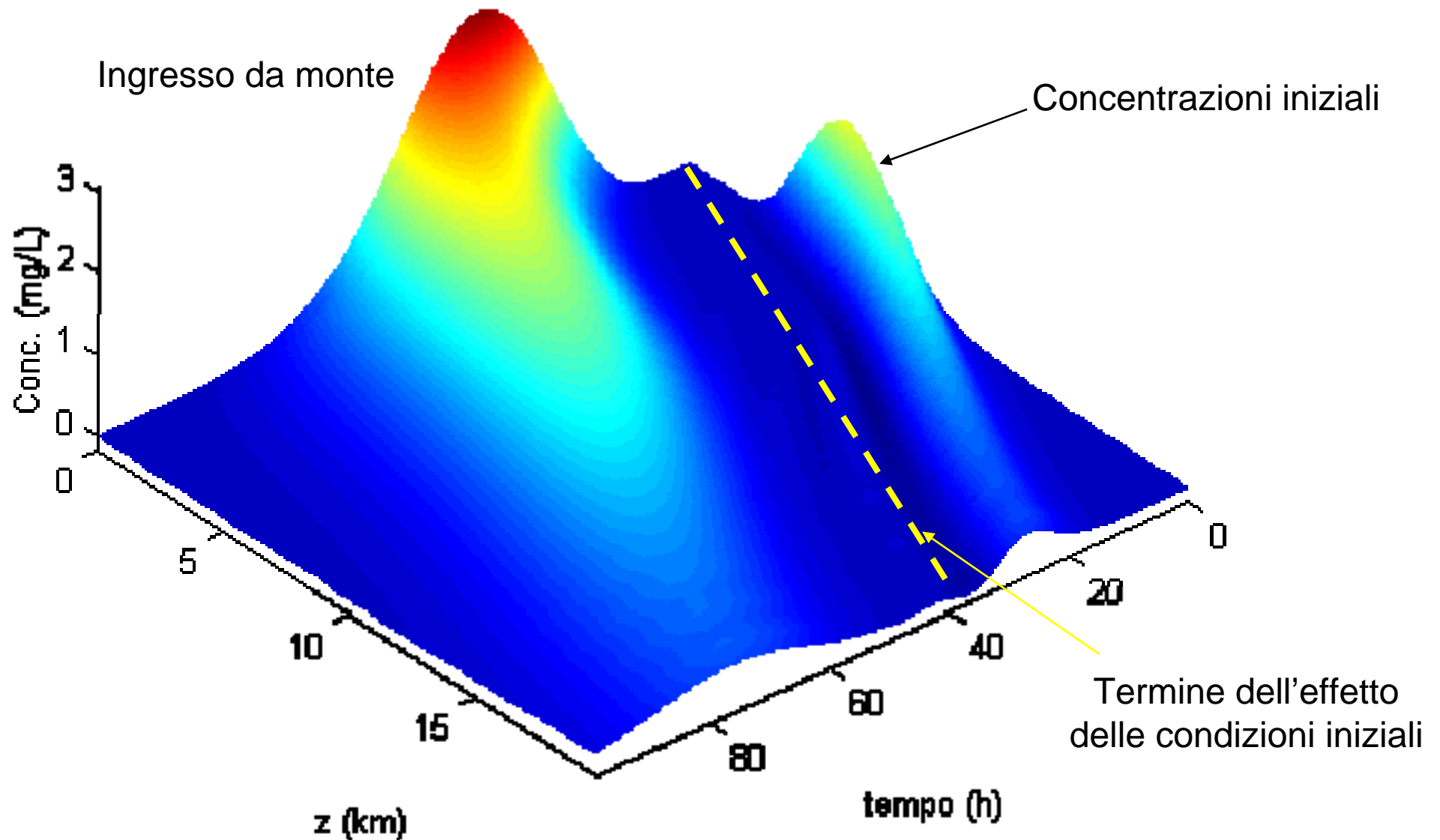
Profilo di velocità



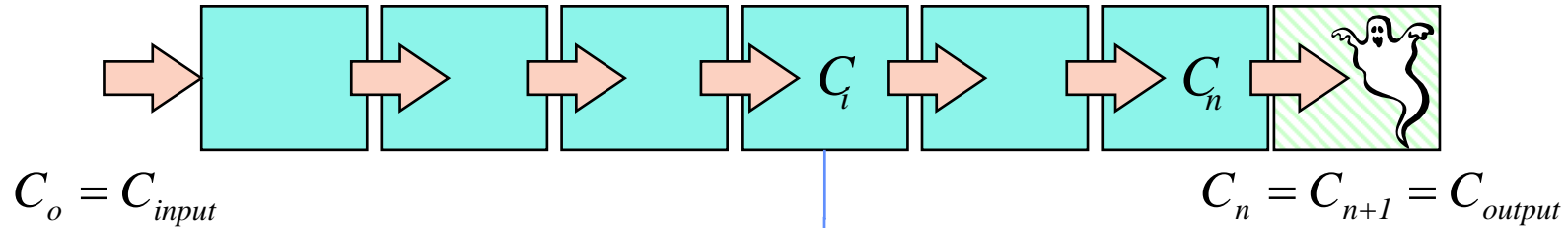
Profilo di ingresso  
da monte



# Risposta con ingresso e condizioni qualsiasi

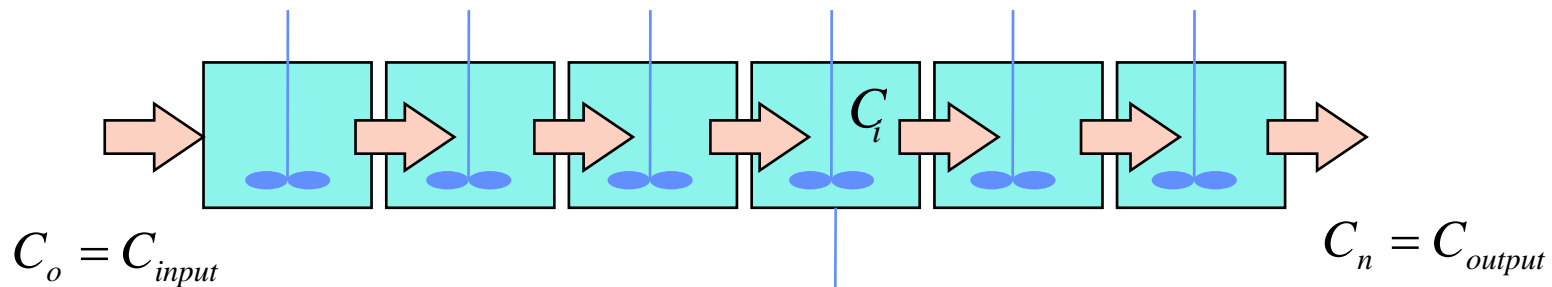


# Confronto con il modello a CSTR in cascata



$$\frac{dC_i}{dt} = -u_i \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta x_i} + D_i \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x_i^2} + f(C_i)$$

*termine di trasporto*
*termine diffusivo*
*termine cinetico*



$$\frac{dC_i}{dt} = - q_i C_i + q_i C_{i-1} + f(C_i)$$

*trasporto in ingresso*
*trasporto in uscita*
*termine cinetico*

*Manca il termine di "ritorno"*

$C_{i+1} \rightarrow C_i$

# Paragone fra i 2 modelli

**Modello diffusivo** (matrice **tri-diagonale**)









$$\begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dot{C}_3 \\ \dots \\ \dot{C}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 - k_1 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_2 & \beta_2 - k_2 & \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \beta_3 - k_3 & \gamma_3 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \alpha_n & \beta_n - k_n + \gamma_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} C_i$$

**Modello a CSTR in cascata** (matrice **bi-diagonale**; i termini  $\beta_i$  comprendenti il termine diffusivo sono rimpiazzati dalla diluizione  $q$ . Mancano anche i termini di valle  $\gamma_i$ , anch'essi funzione della diffusione)

$$\begin{bmatrix} \dot{C}_1 \\ \dot{C}_2 \\ \dots \\ \dot{C}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -q_1 - k & 0 & \dots & 0 \\ q_2 & -q_2 - k & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & q_n & -q_n - k \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} q_1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} C_i \quad q_i = \frac{F}{V_i}$$

# Bibliografia

---

-  Levenspiel O., *Chemical reaction engineering*, Wiley, 1972.
-  Falconer, R., (1980). Numerical modelling of tidal circulation in harbours. *J. of the Waterway, Port, Coastal and Ocean Division, ASCE*, vol. 106.
-  Chapra S.C. *Surface Water Quality Modeling*, McGraw-Hill, New York, 1997, **Cap. 8 Diffusion**
-  Chapra S.C. *Surface Water Quality Modeling*, McGraw-Hill, New York, 1997, **Cap. 9, Distributed Systems (Steady-state)**
-  Chapra S.C. *Surface Water Quality Modeling*, McGraw-Hill, New York, 1997, **Cap. 10, Distributed Systems (Time-variable)**
-  Chapra S.C. *Surface Water Quality Modeling*, McGraw-Hill, New York, 1997, **Cap. 11, Control-Volume Approach (Steady-state solution)**
-  Chapra S.C. *Surface Water Quality Modeling*, McGraw-Hill, New York, 1997, **Cap. 12, Simple time-variable solutions.**
-  Marsili-Libelli S., Simple model of a transport/diffusion system, *Proc. IEE, Control Theory & Applications*, **144**: 459 - 465 (1997).