

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

«ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ»

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΠΟΥΞΕΝΗΣ Ν. ΜΗΤΡΟΠΟΥΛΟΥ

Χημικού Μηχανικού

Επιβλέπων Καθηγητής

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε από τη διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό Πολυξένη Μητροπούλου και πραγματεύεται τη μεταφορά των κolloειδών σωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Η εκπόνηση της έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος κ. Κωνσταντίνου Χρυσικόπουλου.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο για την απόφαση του να μου αναθέσει την εκπόνηση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής και για την επιστημονική καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκειά της

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την υποψήφια διδάκτωρ Βασιλική Συγγούνα. Οι επιστημονικές της συμβουλές με βοήθησαν να αντιμετωπίσω αρκετές δυσκολίες κατά την εκπόνηση της διατριβής, ενώ παράλληλα η παρουσία της στο εργαστήριο έκανε πιο ευχάριστες τις πειραματικές ώρες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένεια μου για τη στήριξη που μου παρέχει, ψυχολογική και οικονομική, σε οποιοδήποτε εγχείρημα μου. Επιπλέον, η ελευθερία και η εμπιστοσύνη που μου παρέχουν από τη νεανική μου ηλικία, αποτέλεσαν την κινητήρια δύναμη διερεύνησης των ικανοτήτων μου και συνετέλεσαν στο να εξελιχθώ σε ένα άτομο με αυτοπεποίθηση, ικανό να προσαρμοστεί στις μεταβαλλόμενες ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Μιχάλη Σπυράτο για την στήριξη και την κατανόηση που έδειξε κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος. Επίσης, για την συντροφιά που μου κράτησε στις δύσκολες ώρες της μελέτης και της συγγραφής της εργασίας, καθώς και για την λήψη και την επεξεργασία των φωτογραφιών και των εικόνων που υπάρχουν στη συγκεκριμένη εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στις Αθανασιάδου Ελένη και στη Ράνια Ράπτη. Τα δύο χρόνια που διήρκησε το πρόγραμμα ήταν συνεχώς δίπλα μου, στηρίζοντας με ψυχολογικά και βοηθώντας με να αντιμετωπίσω οποιοδήποτε πρόβλημα αντιμετώπιζα.

Πολύ σημαντικός ήταν και ο ρόλος των συμφοιτητών μου και φίλων πλέον, Μάρκου Μάρκου, Αθανάσιου Κουλουρά και Σταύρου Μπαλιούκου.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω τη παρούσα διπλωματική εργασία στον αγαπημένο μου εξάδελφο Δρ. Χημικό Μηχανικό Κωνσταντίνο Ράπτη, καθώς ήταν το πρόσωπο που με παρότρυνε να επιλέξω ως κατεύθυνση σπουδών την επιστήμη της Χημικής Μηχανικής. Με οδήγησε σε έναν επαγγελματικό δρόμο που ανταποκρίνεται στις ικανότητες και τις προσδοκίες μου, συντελώντας εμμέσως και στην προσωπική μου ευτυχία.

Περίληψη

Στόχος αυτής της εργασίας ήταν να αποκτηθεί μια κατανόηση των θεμελιωδών μηχανισμών που ελέγχουν την τύχη και τη μεταφορά των κolloειδών σωματιδίων (μικροσφαίρες πολυστυρενίου) στο υπέδαφος. Συγκεκριμένα, αυτή η μελέτη έχει εστιάσει στις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ των κolloειδών και της SWI και AWI υπό διάφορες φυσικοχημικές συνθήκες. Τρεις διαφορετικού μεγέθους μικροσφαίρες (διαμέτρου 0,075μm, 0,30 και 2,1μm) χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να ερευνηθούν οι επιδράσεις του μεγέθους των κolloειδών, του μεγέθους των κόκκων και της ιοντικής ισχύος (IS) στη μεταφορά τους. Υιοθετήθηκαν ιδιαίτερα δυσμενείς συνθήκες προσκόλλησης για να εξασφαλιστεί η ύπαρξη ενός ενεργειακού φράγματος ενάντια στη προσκόλληση. Επομένως, οι μηχανισμοί συγκράτησης που περιλαμβάνονται δεν οφείλονται απλά στις χημικές αλληλεπιδράσεις, αλλά και στη παρεμποδιζόμενη συγκράτηση των κolloειδών.

Το Πρώτο Κεφάλαιο αναφέρεται γενικά στα κolloειδή σωματίδια, τα βασικά χαρακτηριστικά τους και τις ιδιότητές τους ενώ το Δεύτερο Κεφάλαιο μας εισάγει στα ακόρεστα πορώδη μέσα. Στο Τρίτο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη μεταφορά των κolloειδών στην ακόρεστη ζώνη και τους μηχανισμούς που τη διέπουν καθώς και στην επίδραση της ιοντικής ισχύος στη μεταφορά. Στο Τέταρτο Κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε καθώς και τα υλικά και οι μέθοδοι των πειραμάτων. Τέλος στο Πέμπτο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων καθώς και τα συμπεράσματα που διεξάγονται από την παρούσα μελέτη.

Διαπιστώθηκε ότι υπό ακόρεστες συνθήκες η συγκράτηση των κolloειδών ενισχύεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Για την πραγματοποίηση αυτής της μελέτης, χρησιμοποιήθηκε στήλη γεμισμένη με πληρωτικό υλικό διαφορετικής κοκκομετρίας (λεπτόκοκκη μεσόκοκκη άμμος) και background solution NaCl της επιθυμητής ιοντικής ισχύος, ενώ μελετήθηκε η μεταφορά κolloειδών δύο διαφορετικών μεγεθών (διαμέτρου 0,0075, 0,3μm)

Τα πειράματα μελέτης της επίδρασης του μεγέθους των κolloειδών στη μεταφορά τους σε ακόρεστες σε ακόρεστες στήλες έδειξαν πως τα κolloειδή μεγάλου μεγέθους συγκρατούνται πιο έντονα στις στήλες, ενώ το μέγεθος του πληρωτικού υλικού δεν φαίνεται να επιδρά. Χρησιμοποιήθηκαν τρία μεγέθη κolloειδών σωματιδίων (διαμέτρου 0,0075, 0,3 και 2,1 μm) και εξετάστηκε η μεταφορά τους σε δύο διαφορετικά μεγέθη πληρωτικού υλικού (λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμος)

Επομένως, η συγκράτηση των κolloειδών στα πορώδη μέσα είναι μια συνδυαστική διαδικασία που εξαρτάται έντονα από τη χημεία του διαλύματος, τη δομή των πόρων, και την υδροδυναμική των συστημάτων.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Περίληψη	3
Περιεχόμενα	4
Ευρετήριο Σχημάτων	6
Ευρετήριο Πινάκων	8
Ευρετήριο Εικόνων	9
1. Κεφάλαιο Πρώτο – Κολλοειδή Συστήματα	10
1.1 Εισαγωγή στη χημεία κολλοειδών	10
1.2 Υδροφιλα και υδρόφοβα κολλοειδή	12
1.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες κολλοειδών	12
1.3.1 Εισαγωγή	12
1.3.2 Επιφανειακή φόρτιση σωματιδίων	13
1.3.3 Η διάχυτη διπλοστοιβάδα	13
1.3.4 Το εσωτερικό μέρος της διάχυτης διπλοστοιβάδας	14
1.4. Σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων	17
1.5 Εισαγωγή στη θεωρία DLVO	18
1.5.1 Καμπύλες Ολικής Ενέργειας Αλληλεπίδρασης	19
1.5.2 Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση διπλοστοιβάδων	21
1.5.3 Δυνάμεις van der Waals	22
2. Κεφάλαιο Δεύτερο – Εισαγωγή στα ακόρεστα πορώδη μέσα	24
2.1 Εισαγωγή	24
2.2 Χαρακτηριστικά γνωρίσματα ακόρεστης ζώνης	25
2.2.1 Η πίεση στην ακόρεστη ζώνη	27
3 Κεφάλαιο Τρίτο - Μεταφορά κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα	28
3.1 Κολλοειδή σωματίδια στη φύση	29
3.2 Πηγές κολλοειδούς υλικού	30
3.3 Ο ρόλος των κολλοειδών σωματιδίων στη μεταφορά ρύπων στην ακόρεστη ζώνη	33
3.4 Υποβοηθούμενη μεταφορά ρύπων	34
3.5 Χαρακτηριστικά της ακόρεστης ζώνης και επίδραση στη μεταφορά των κολλοειδών	36
3.6 Συγκράτηση κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα	38
3.7 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στη μεταφορά των κολλοειδών σε πορώδη μέσα	41
4 Κεφάλαιο Τέταρτο – Πειράματα μεταφοράς κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα	42
4.1 Πειραματική διάταξη	42
4.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	55
4.3 Υλικά και μέθοδοι	55
4.3.1 Ιχνηθέτης – Ανάλυση χλωρίου	55

4.3.2 Διάλυμα ηλεκτρολύτη	55
4.3.3 Προετοιμασία άμμου	55
4.3.4 Κολλοειδή	56
Κεφάλαιο Πέμπτο – Πειραματικά αποτελέσματα	57
5.1 Εισαγωγή	58
5.2 Πειράματα ιχνηθέτη	59
5.3 Επίδραση του μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων στη μεταφορά τους σε ακόρεστα πορώδη μέσα	65
5.4 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στη συγκράτηση των κολλοειδών κατά τη μεταφορά τους υπό ακόρεστες συνθήκες	65 72
5.5 Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης	72
Βιβλιογραφία	74

Ευρετήριο Σχημάτων

- Σχήμα 1.1:** Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα για ένα αρνητικά φορτισμένο σφαιρικό σωματίδιο
- Σχήμα 1.2:** Το μοντέλο Stern-Gouy-Charman της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που δημιουργείται δίπλα από θετικά φορτισμένη επιφάνεια
- Σχήμα 1.3** Τυπική καμπύλη μεταβολής της ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης V μεταξύ δύο κολλοειδών σωματιδίων με τη μεταξύ τους απόσταση h
- Σχήμα 1.4:** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ α) παράλληλων πλακών β) ανόμοιων σφαιρών και γ) σφαίρας – πλάκας
- Σχήμα 1.5:** Καμπύλες ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης $V(1)$ και $V(2)$
- Σχήμα 2.1:** Σχηματική απεικόνιση του εδάφους και του υπεδάφους
- Σχήμα 2.2:** Δείγμα ακόρεστου πορώδους μέσου όπου συνυπάρχουν δύο ρευστές φάσεις (νερό και αέρας) και η στερεή φάση
- Σχήμα 2.3:** Διεπιφάνεια μεταξύ δύο ρευστών σε ακόρεστο πορώδες μέσο
- Σχήμα 3.1:** Εύρος μεγέθους κολλοειδών σωματιδίων
- Σχήμα 3.2:** Πηγές και διαδρομές μετακίνησης παθογόνων μικροοργανισμών
- Σχήμα 3.3:** Σχηματική αναπαράσταση από σημειακή πηγή υποβοηθούμενη μέσω κολλοειδών μεταφοράς φυτοφαρμάκων
- Σχήμα 3.4** Υποβοηθούμενη μεταφορά κολλοειδών
- Σχήμα 3.5:** Σχηματική απεικόνιση ακόρεστου πορώδους μέσου παρουσία κολλοειδών
- Σχήμα 3.6:** Απόθεση αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σε φυσαλίδα αέρα παγιδευμένη στους πόρους πληρωτικού υλικού
- Σχήμα 3.7:** Σχηματική απεικόνιση των δυνατών θέσεων συγκράτησης κολλοειδών σε ακόρεστα μέσα
- Σχήμα 3.8:** Τύχη και μεταφορά κολλοειδών στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους
- Σχήμα 4.1:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για τη μελέτη της μεταφοράς πειραμάτων υπό ακόρεστες συνθήκες
- Σχήμα 4.2:** Σχηματική απεικόνιση της στήλης εδάφους
- Σχήμα 5.1:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για ιχνηθέτη $0.01M$ KCl σε λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.2:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για ιχνηθέτη $0.01M$ KCl σε μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.3:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075$ μm σε λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.4:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$ μm σε λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.5:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=2.1$ μm σε λεπτόκοκκη άμμο

- Σχήμα 5.6:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075 \mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.7:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.8:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=2.1 \mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.9:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 1m M και λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.10:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 5m M και λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.11:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 1m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.12:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 5m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.13:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ $0,1\text{m M}$ και λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.14:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 5m M και λεπτόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.15:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ $0,1\text{m M}$ και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.16** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 5m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.17:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 1m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.18:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 50m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.19:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 100m M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.20:** Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30 \mu\text{m}$ σε ιοντική ισχύ 1M και μεσόκοκκη άμμο
- Σχήμα 5.21:** Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο κολλοειδών μεγέθους $0.075 \mu\text{m}$
- Σχήμα 5.22:** Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο κολλοειδών μεγέθους $0.075 \mu\text{m}$

Ευρετήριο Πινάκων

- Πίνακας 1.1:** Χαρακτηριστικά παραδείγματα κολλοειδών
- Πίνακας 1.2:** Χαρακτηριστικά γνωρίσματα λυόφοβων και λυόφιλων κολλοειδών
- Πίνακας 3.1** Είδη κολλοειδούς υλικού στη φύση
- Πίνακας 5.1:** Παράμετροι πειραμάτων μεταφοράς κολλοειδών $d_c=0.075$, 0.30 και 2.1 μm υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκη άμμο
- Πίνακας 5.2:** Ποσοστό ανακτώμενης μάζας και λόγος M_{1c}/M_{1tr} πειραμάτων μεταφοράς κολλοειδών $d_c=0.075$, 0.30 και 2.1 μm υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκη άμμο
- Πίνακας 5.3:** Παράμετροι πειραμάτων μεταφοράς κολλοειδών $d_c=0.075$, 0.30 και 2.1 μm υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό μεσόκοκκη άμμο
- Πίνακας 5.4:** Ποσοστό ανακτώμενης μάζας και λόγος M_{1c}/M_{1tr} πειραμάτων μεταφοράς κολλοειδών $d_c=0.075$, 0.30 και 2.1 μm υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό μεσόκοκκη άμμο
- Πίνακας 5.5** Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης για κολλοειδές σωματίδιο διαμέτρου $0.075\mu\text{m}$ και ιοντική ισχύ 5mM .

Ευρετήριο Εικόνων

- Εικόνα 4.1:** Πειραματική διάταξη για τη μελέτη της μεταφοράς πειραμάτων υπό ακόρεστες συνθήκες
- Εικόνα 4.2:** Δοχείο κενού
- Εικόνα 4.3:** Συλλέκτης δειγμάτων
- Εικόνα 4.4:** Στήλη εδάφους
- Εικόνα 4.5:** α) Εξωτερική κυλινδρική πλάκα
β) Εσωτερική κυλινδρική πλάκα
- Εικόνα 4.6:** Αντλία κενού
- Εικόνα 4.7:** α) Μετρητής πίεσης
β) Μετρητής πίεσης με μετασχηματιστή
- Εικόνα 4.8:** Καταγραφέας δεδομένων
- Εικόνα 4.9:** Πιεσόμετρο χειρός
- Εικόνα 4.10:** Αντλία συριγγών
- Εικόνα 4.11:** Αντλία συριγγών – οθόνη ρύθμισης

1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

1.1 Εισαγωγή στη χημεία κολλοειδών

Το κύριο αντικείμενο της φυσικής και της χημείας είναι η εξέταση των διαφόρων καταστάσεων της ύλης και των μετατροπών μιας φάσεως σε μια άλλη (τήξη, εξάχνωση, εξάτμιση). Πέρα όμως από τις γνωστές φάσεις της ύλης υπάρχει και μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των κυρίως φάσεων και των μοριακά διεσπαρμένων συστημάτων. Στην ενδιάμεση αυτή κατάσταση, παρόλο που το ένα συστατικό είναι διεσπαρμένο στο άλλο, ο βαθμός υποδιαιρέσεως δεν φτάνει αυτόν που αντιστοιχεί στα απλά μοριακά μίγματα. Τα συστήματα αυτού του είδους ονομάζονται κολλοειδή και έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες που από πρακτική άποψη παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον. Τα κολλοειδή αποτελούνται από την εν διασπορά φάση (ασυνεχής) που κατανέμεται ομοιόμορφα και από το μέσο διασποράς (συνεχής φάση). Τα σωματίδια του κολλοειδούς μπορεί να είναι στερεά ή σταγονίδια ή ακόμα και αέρια (φουσαλίδες). Όπως και τα διαλύματα, υπάρχουν κολλοειδή τα οποία έχουν ως μέσο διασποράς και διασπειρόμενη ουσία και στις τρεις φάσεις (στερεό, υγρό, αέριο), με εξαίρεση αυτή που και οι δύο φάσεις είναι αέριες (Κουτσούκος, 1998).

Γνωστά κολλοειδή είναι η ομίχλη και ο καπνός (διασπορές υγρών σταγόνων ή στερεών σωματιδίων στον αέρα – aerosols), το γάλα (λεπτή διασπορά λίπους σε υδατική φάση – γαλακτώματα), τα χρώματα και οι ιλύες (λεπτή διασπορά στερεού σε υγρό – λύματα (sols) ή κολλοειδή αιωρήματα), τα αφροπλαστικά (διασπορά αερίου σε στερεό άμορφο πλαστικό), το αίμα (διασπορά κυτταρικών σωματιδίων στον ορό του αίματος), τα κόκκαλα (διασπορά υδροξυαπατίτη σε κολλαγόνο), το μαργαριτάρι (διασπορά στερεού σε στερεό) (Παναγιώτου, 1998).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα κολλοειδή φθορίζουσες μικροσφαίρες πολυστυρενίου. Οι μικροσφαίρες πολυστυρενίου έχουν χρησιμοποιηθεί από πλήθος μελετητών καθώς είναι εύκολο να μελετηθούν και έχουν καλά προσδιορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Shani et al., 2008; Fattah and El-Genk et al. 1998). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται παραδείγματα κολλοειδών ανάλογα με το μέσο διασποράς και τη διασκορπιζόμενη ουσία.

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα κολλοειδών

Διασκορπισμένη Ουσία	Μέσο Διασποράς	Παραδείγματα
1.Αέριο 2.Υγρό 3.Στερεό	Αέριο >> >>	Ατμόσφαιρα Σύννεφα, ομίχλη Καπνός, Σκόνη
4.Αέριο 5.Υγρό 6.Στερεό	Υγρό >> >>	Κρέμα Chantilly π.χ. νερό σε λάδι, χρωματισμένο γυαλί
7.Αέριο 8.Υγρό 9.Στερεό	Στερεό >> >>	Αφροπλαστικά Κόκκαλα Μαργαριτάρι

Γενικό χαρακτηριστικό των συστημάτων που παρουσιάζουν κολλοειδή χαρακτήρα είναι ότι το μέγεθος τους βρίσκεται μεταξύ 1-1000nm (δηλαδή μεταξύ 10 Å και 1μm). Δεν είναι απαραίτητο και οι τρεις διαστάσεις να είναι κάτω του ενός μικρού, μια και η κολλοειδής συμπεριφορά παρατηρείται σε συστήματα που περιέχουν διασπαρμένες ίνες (δύο μόνο διαστάσεις μικρότερες του ενός μικρού) ή σε λεπτά υμένα και αργίλους (μια μόνο κολλοειδής διάσταση).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν εξετάστηκαν κολλοειδών τριών διαφορετικών μεγεθών: διαμέτρου 0.075μm (πράσινα κολλοειδή), 0.30μm (κόκκινα κολλοειδή) και 2.1 μm (μπλε κολλοειδή).

1.2 Υδρόφιλα και υδρόφοβα κολλοειδή

Τα κολλοειδή διακρίνονται σε λυόφοβα και λυόφιλα κολλοειδή. Λυόφοβη είναι εκείνη η επιφάνεια, ή το συσσωμάτωμα, ή η χαρακτηριστική ομάδα η οποία αποφεύγει τη λύση, ή την διάλυση, ή τον διαλύτη. Τα λυόφιλα έχουν την αντίθετη τάση. Όταν το υγρό μέσο διασποράς είναι το νερό, τότε χρησιμοποιούνται οι όροι υδρόφοβα και υδρόφιλα αντίστοιχα. Μια λυόφιλη επιφάνεια μπορεί να καταστεί λυόφοβη, και το αντίστροφο. Για παράδειγμα, μια καθαρή γυάλινη επιφάνεια η οποία είναι υδρόφιλη, μπορεί να καταστεί υδρόφοβη επικαλύπτοντας την με παραφίνη ή κηρό. Αντίθετα, οι υδρογονανθρακικές σταγόνες ενός γαλακτώματος ελαίου σε νερό, οι οποίες είναι υδρόφοβες, μπορούν να καταστούν υδρόφιλες με την προσθήκη πρωτεϊνών στο γαλάκτωμα, τα μόρια των οποίων θα προσροφηθούν στην επιφάνεια των σταγόνων.

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των λυόφοβων και λυόφιλων κολλοειδών.

Πίνακας 1.2: Κυριότερα χαρακτηριστικά λυόφοβων και λυόφιλων κολλοειδών.

	Υδρόφιλα	Υδρόφοβα
Παραδείγματα	Κολλοειδή αιωρήματα μετάλλων, ένυδρων οξειδίων και αλάτων	Κολλοειδή συστήματα πρωτεϊνών
Πρόσληψη μορίων μέσου διασποράς	Όχι	Ναι
Θρόμβωση	Εύκολη και μη αντιστρεπτή	Δύσκολη και αντιστρεπτή
Προσθήκη ηλεκτρολύτη θρόμβωση	Απαιτούνται μικρά ποσά	Απαιτούνται μεγάλα ποσά
Ηλεκτρικό φορτίο	Καθορισμένο	Εξαρτώμενο από τις συνθήκες και το pH

1.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες κολλοειδών

1.3.1. Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα θα αναπτυχθεί το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας το οποίο είναι πρωταρχικής σημασίας στην επιστήμη των κολλοειδών. Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα δημιουργείται γύρω από την επιφάνεια ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων. Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθησαν σε pH 7, τιμή για την οποία τόσο τα κολλοειδή όσο και οι κόκκοι άμμου ήταν ήταν αρνητικά φορτισμένα.

1.3.2 Επιφανειακή φόρτιση σωματιδίων

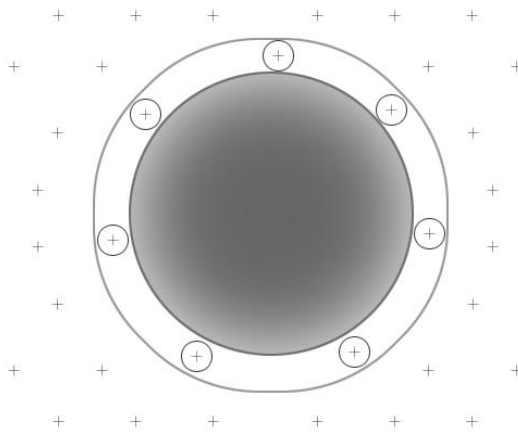
Η πλειονότητα των μικροσωματιδίων ή των επιφανειών αποκτούν ένα ηλεκτρικό φορτίο όταν έρχονται σε επαφή με ένα πολικό (π.χ. υδατικό) μέσο. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί για την επιφανειακή ηλεκτροφόρτιση όπως οι έξης:

- Λυόφιλα κolloειδή βιολογικών μακρομορίων, όπως οι πρωτεΐνες, αποκτούν το φορτίο τους, κυρίως, με ιονισμό των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων προς ιόντα COO^- και NH_3^+ αντίστοιχα. Ο ιονισμός αυτός και επομένως το φορτίο των πρωτεϊνών, εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλό pH τα μόρια θα είναι θετικά φορτισμένα ενώ σε υψηλό pH θα είναι αρνητικά φορτισμένα. Το pH στο οποίο το συνολικό φορτίο του μορίου είναι μηδέν, ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο της μορίου.
- Ένα καθαρό ηλεκτρικό φορτίο μπορεί να αποκτηθεί με την άνιση προσρόφηση στην επιφάνεια του κolloειδούς σωματιδίου αντίθετα φορτισμένων ιόντων. Οι επιφάνειες σε επαφή με υδατικά συστήματα αποκτούν, συνήθως, αρνητικό φορτίο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα ενυδατώνονται περισσότερο από τα ανιόντα και έχουν έτσι την τάση να παραμένουν εν διαλύσει στο υδατικό μέσο ενώ τα μικρότερα ανιόντα έχουν μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στην επιφάνεια. Επιφάνειες οι οποίες είναι ήδη φορτισμένες (π.χ. με ιονισμό) έχουν συνήθως την τάση να προσροφούν ιόντα αντίθετου φορτίου, ιδιαίτερα εκείνα με μεγάλο αριθμό φορτίου. Είναι δυνατόν αυτή η προσρόφηση ιόντων αντίθετου φορτίου να οδηγήσει και σε αναστροφή του επιφανειακού φορτίου. Η προσρόφηση διπολικών μορίων δεν οδηγεί στην εμφάνιση ενός καθαρού επιφανειακού φορτίου αλλά η παρουσία ενός στρώματος προσανατολισμένων διπόλων στην επιφάνεια μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στη φύση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (Παναγιώτου, 1998).

1.3.3 Η διάχυτη διπλοστοιβάδα

Ανεξάρτητα με την τρόπο απόκτησης του επιφανειακού φορτίου, μια φορτισμένη επιφάνεια που βρίσκεται σε επαφή με ένα ιοντικό διάλυμα οδηγεί σε μια χαρακτηριστική κατανομή των ιόντων στο διάλυμα. Εάν η επιφάνεια είναι φορτισμένη τότε πρέπει να υπάρχει ανάλογη περίσσεια αντίθετα φορτισμένων ιόντων στο διάλυμα έτσι ώστε να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Το συνδυασμένο σύστημα του επιφανειακού φορτίου και της περίσσειας φορτίων στο διάλυμα είναι γνωστό ως ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electrical double layer) (Gregory, 1006).

Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί γενικά ότι αποτελείται από δύο περιοχές: Μια εσωτερική περιοχή, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει προσροφημένα ιόντα, και μια εξωτερική διάχυτη περιοχή στην οποία τα ιόντα κατανέμονται υπό την επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης (Παναγιώτου, 1998).



Σχήμα 1.1: Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα για ένα αρνητικά φορτισμένο σφαιρικό σωματίδιο (τροποποιημένο σχήμα του Gregory, 2008)

Η απλούστερη ποσοτική περιγραφή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας οφείλεται στους Gouy και Charman. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό:

- Η επιφάνεια θεωρείται επίπεδη, άπειρη διαστάσεων και ομοιόμορφα φορτισμένη.
- Τα ιόντα στο διάχυτο μέρος της διπλοστοιβάδας θεωρούνται σημειακά φορτία υπακούοντας στην κατανομή Boltzmann.
- Ο διαλύτης θεωρείται ότι επηρεάζει την διπλοστοιβάδα μόνο μέσω της διηλεκτρικής του σταθεράς, η οποία θεωρείται σταθερά σε όλη την έκταση της διάχυτης διπλοστοιβάδας.
- Για απλούστευση, θεωρείται ότι υπάρχει στο διάλυμα ένας μόνο συμμετρικός ηλεκτρολύτης αριθμού φορτίου z (Παναγιώτου, 1998).

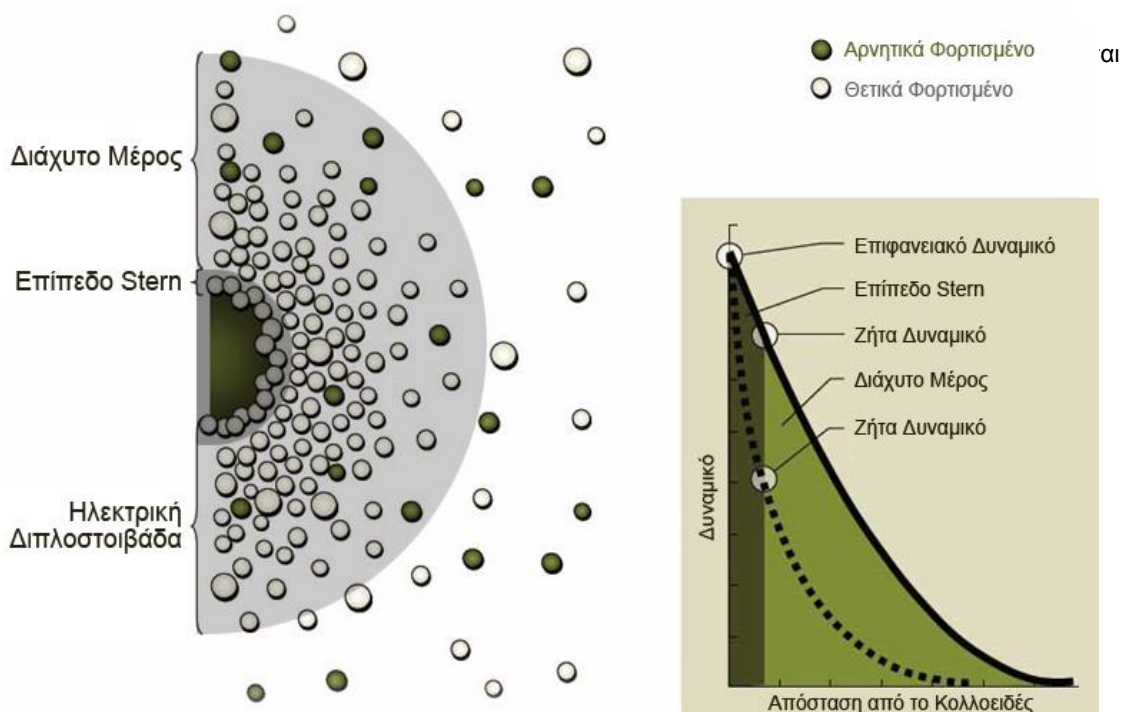
Με αυτή την προσέγγιση των Gouy και Charman έγινε πρόβλεψη του τρόπου με τον οποίο το ηλεκτρικό δυναμικό στο διάλυμα μεταβάλλεται με την απόσταση από την φορτισμένη επιφάνεια. Για σχετικά χαμηλές τιμές επιφανειακού δυναμικού το δυναμικό στο διάλυμα μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια της πλάκας. Το βασικό μειονέκτημα της θεωρίας Gouy-Charman είναι η θεώρηση των ιόντων ως σημειακά φορτία. Στην πραγματικότητα όμως, τα πραγματικά ιόντα έχουν ένα σημαντικό μέγεθος, ειδικότερα όταν είναι ενυδατωμένα (Gregory, 2006).

1.3.4 Το εσωτερικό μέρος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας

Η μέχρι τώρα μελέτη της διάχυτης διπλοστοιβάδας στηριζόταν στη θεωρία σημειακών φορτίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το πεπερασμένο όμως μέγεθος των ιόντων περιορίζει το εσωτερικό

(προς το μέρος της επιφάνειας) όριο του διάχυτου μέρους της διπλοστοιβάδας, δεδομένου ότι το κέντρο ενός ιόντος δεν μπορεί να πλησιάσει την επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Στην αντίθετη περίπτωση θα σημειωνόταν ειδική προσρόφηση του ιόντος στην επιφάνεια.

Ο Stern, πρότεινε ένα μοντέλο, στο οποίο η διπλοστοιβάδα χωρίζεται σε δύο μέρη με ένα διαχωριστικό επίπεδο (το επίπεδο Stern), το οποίο είναι τοποθετημένο παράλληλα προς την επιφάνεια και σε μια απόσταση περίπου ίση με την ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων (Σχήμα 1.2). Παράλληλα, ο Stern θεώρησε και την περίπτωση της ειδικής προσρόφησης των ιόντων στην επιφάνεια.



Ειδικά προσροφημένα ιόντα είναι εκείνα τα ιόντα τα οποία είναι προσκολλημένα (αν και παροδικά) στην επιφάνεια με ηλεκτροστατικές δυνάμεις ή δυνάμεις van der Waals, οι οποίες είναι αρκετά ισχυρές ώστε να υπερνικούν τη θερμική κίνηση (επομένως την εύκολη μεταφορά και διάχυση των ιόντων στο διάλυμα). Λέγονται *ειδικά* προσροφημένα ιόντα επειδή η προσρόφηση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ειδική χημική φύση του προσροφημένου ιόντος και όχι στο φορτίο του. Τα προσροφημένα ιόντα μπορεί να είναι αφυδατωμένα, τουλάχιστον από τη μεριά της επιφάνειας τους και τα κέντρα τους να βρίσκονται στο στρώμα του Stern, δηλαδή μεταξύ της επιφάνειας και της επιφάνειας Stern. Ιόντα με κέντρα πέραν του επιπέδου Stern δημιουργούν το διάχυτο μέρος της διπλοστοιβάδας

Στο Σχήμα 1.2 απεικονίζεται επίσης η μεταβολή του ηλεκτρικού δυναμικού από την επιφάνεια όπου έχει τιμή ψ_0 , μέχρι μια απόσταση μακριά από την επιφάνεια μέσα στο διάλυμα όπου το δυναμικό λαμβάνεται ίσο με μηδέν.

Από το επίπεδο Stern στο διάλυμα διαμέσου του διάχυτου στρώματος, το δυναμικό μεταβάλλεται με περίπου εκθετικό βαθμό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.1)$$

Η παράμετρος κ παίζει μεγάλο ρόλο στην αλληλεπίδραση των φορτισμένων σωματιδίων στο νερό και είναι γνωστή ως παράμετρος Debye-Huckel. Η τιμή της υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\kappa = \sqrt{\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon k_B T_K} \sum M_i z_i^2} \quad (1.2)$$

Όπου

N_A	ο αριθμός του Avogandro (6.02×10^{23} molecules/mole),
M_i	η μοριακή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (mol/l),
e	το φορτίο του ηλεκτρονίου (1.602×10^{-19} C),
z	το σθένος του ηλεκτρολύτη (αδιαστάτο)

Η παράμετρος έχει τιμές αντίστροφου μήκους (1/L) και ο λόγος $1/\kappa$ είναι γνωστός ως μήκος Debye ή πάχος της διάχυτης διπλοστοιβάδας. Το μήκος Debye είναι ουσιαστικά μια παράμετρος, η οποία καθορίζει την τάση του διάχυτου στρώματος, επομένως και το εύρος πέρα από το οποίο οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις δρουν μεταξύ των σωματιδίων. Από την εξίσωση προκύπτει ότι όταν αυξάνει η συγκέντρωση των ιόντων και/ή το σθένος αυξάνει τότε η τιμή του κ αυξάνεται, επομένως το μήκος Debye μειώνεται. Αυτό έχει την επίδραση η οποία αναφέρεται συχνά ως συμπίεση του στρώματος της διπλοστοιβάδας (compression double layer) και σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη σταθερότητα των κolloειδών σωματιδίων.

Τυπικές τιμές διαλυμάτων αλάτων και φυσικών νερών της τιμής του μήκους Debye είναι μεταξύ 1 έως 100nm (Gregory, 2006).

Το δυναμικό ζ (Volts) υπολογίζεται στο εργαστήριο με το όργανο Zetameter, το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski ως εξής (Giese and van Oss, 2002)

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_w}{\epsilon} U_E \quad (1.3)$$

όπου ϵ (C^2/Jm) είναι η διηλεκτρική σταθερά του υγρού. Η ηλεκτροφορητική ιδιότητα αντιπροσωπεύει το λόγο της ταχύτητας, u (m/s), του αιωρούμενου σωματιδίου ως προς την ένταση, E_e (V/m), του ηλεκτρικού πεδίου (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010):

$$U_E = \frac{u}{E_e} \quad (1.4)$$

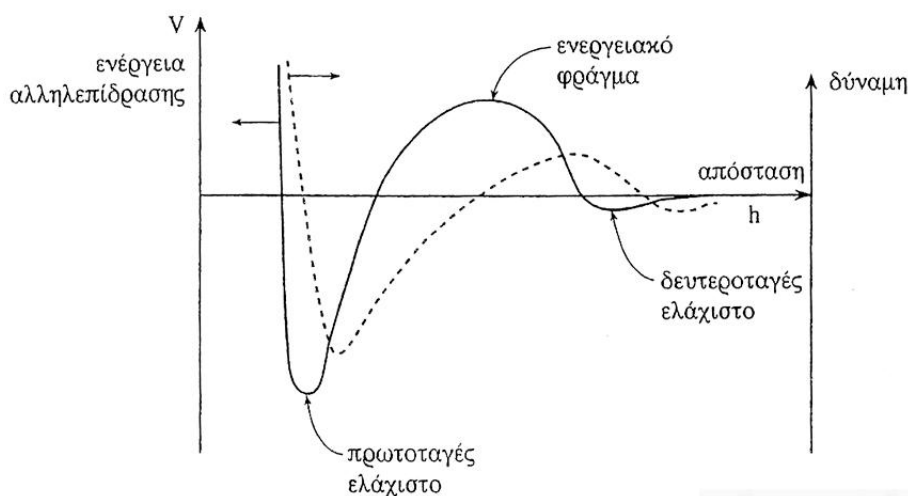
όπου x είναι η απόσταση από το Stern plane και κ είναι μια σταθερά η οποία εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αλάτων στο νερό. Η προσέγγιση είναι αυστηρά έγκυρη για χαμηλές τιμές του δυναμικού Stern.

1.4. Σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των κολλοειδών είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων. Λόγω της θερμικής κίνησης σε ένα ρευστό μέσο διασποράς, τα σωματίδια συγκρούονται συχνά μεταξύ τους. Η σταθερότητα του κολλοειδούς εξαρτάται από τη φύση της διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατ' αυτές τις συγκρούσεις.

Η κύρια αιτία της συσσωμάτωσης στα κολλοειδή είναι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals μεταξύ των σωματιδίων. Η αντίθετη τάση, δηλαδή η σταθερότητα των κολλοειδών διασπορών είναι συνέπεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομώνυμων φορτισμένων ηλεκτροκινητικών μονάδων ή μικυλιών, καθώς και η έλξη των σωματιδίων από το διαλύτη. Η ποσοτική περιγραφή της σταθερότητας και της συσσωμάτωσης των κολλοειδών γίνεται με βάση τη θεωρία DLVO. Στην κατακλείδα της αυτή η θεωρία υπολογίζει τη συμβολή των διασωματιδιακών αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας στην δυναμική ενέργεια μεταξύ των κολλοειδών. Στην γενική περίπτωση, η μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργεια παρουσιάζει δύο ελάχιστα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3. Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση πολυμερών στην επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να ενισχύει τη σταθερότητα του κολλοειδούς κρατώντας σε μεγαλύτερη απόσταση τα σωματίδια ή αυξάνοντας την έλξη προς τον διαλύτη και τον αριθμό των διαμορφώσεων στον καλό διαλύτη του μέσου διασποράς (εντροπικός μηχανισμός), αλλά μπορεί και να οδηγήσει σε συσσωμάτωση με έναν μηχανισμό γεφύρωσης των σωματιδίων.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το γενικό φαινόμενο της συσσωμάτωσης χωρίς καμία διαφοροποίηση προς τα αίτια και τον μηχανισμό, δίδεται με τον όρο συσσωμάτωση (aggregation). Η περισσότερο σταθερή κατάσταση συσσωμάτωσης (πρωτοταγές ελάχιστο στη δυναμική ενέργεια, Σχήμα 1.3) αποδίδεται με τον όρο κροκίδωση (coagulation). Η κροκίδωση είναι μια διεργασία μη αντιστρεπτής συσσωμάτωσης. Η κατάσταση συσσωμάτωσης που αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας ή που προκύπτει από ένα μηχανισμό γεφύρωσης (στερική σταθεροποίηση), αποδίδεται με τον όρο θρόμβωση (flocculation). Πρόκειται για μια διεργασία αντιστρεπτής συσσωμάτωσης (Παναγιώτου, 1998).



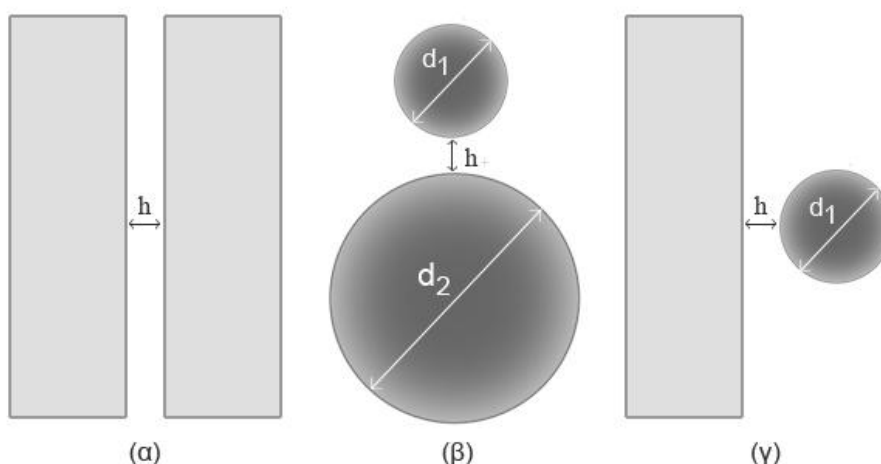
Σχήμα 1.3: Τυπική καμπύλη μεταβολής της ενέργειας αλληλεπίδρασης V μεταξύ δύο κolloειδών σωματιδίων με την μεταξύ τους απόσταση h .

1.5. Εισαγωγή στη θεωρία DLVO

Η ποσοτική περιγραφή της σταθερότητας και της σταθερότητας των κolloειδών περιγράφεται, όπως αναφέρθηκε, από την θεωρία DLVO. Η θεωρία των Ρώσων Derjaguin και Landau και των Ολλανδών Verwey και Overbeek στηρίζεται στη μεταβολή της ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης που λαμβάνει χώρα καθώς δύο κolloειδή σωματίδια προσεγγίζουν μεταξύ τους. Στην ολική αυτή ενέργεια υπάρχουν δύο συμβολές: μια ηλεκτροστατική (συνήθως) άπωση λόγω της επικάλυψης των διάχυτων διπλοστοιβάδων και μια διασωματιδιακή (συνήθως) έλξη λόγω διαμοριακών δυνάμεων van der Waals.

Η προσέγγιση Derjaguin υποθέτει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ σφαιρών μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο ομόκεντρων παράλληλων δακτυλίων, αντί μεταξύ δύο πραγματικών σφαιρικών επιφανειών. Αυτή η προσέγγιση είναι σωστή μόνο όταν η απόσταση διαχωρισμού είναι πολύ μικρότερη από την διάμετρο της σφαίρας. Επειδή οι αλληλεπιδράσεις κolloειδών γίνονται σε μικρό εύρος, αυτό δεν αποτελεί σημαντικό περιορισμό.

Επίσης η αλληλεπίδραση μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων και των κόκκων του πληρωτικού υλικού μπορεί είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως αλληλεπίδραση μεταξύ σφαίρας. Πολλά υδατικά σωματίδια μοιάζουν με επίπεδες πλάκες (πχ. σωματίδια του αργίλου), αλλά σε πολλές περιπτώσεις είναι αναγκαίο να θεωρηθεί αλληλεπίδραση σωματιδίων που είναι κατά προσέγγιση σφαιρικά.



Σχήμα 1.4: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ: α) παράλληλων πλακών, β) ανόμοιων σφαιρών, και γ) σφαίρας-πλάκας.

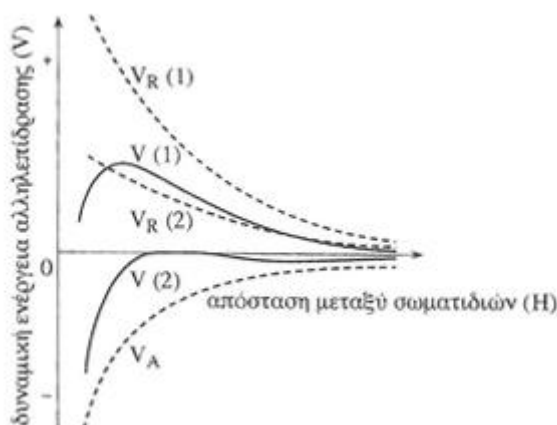
1.5.1. Καμπύλες ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων σε ένα λυόφοβο κολλοειδές είναι το αλγεβρικό άθροισμα της ενέργειας van der Waals και της ενέργειας που οφείλεται στην παρουσία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (Σχημα 1.5):

$$\Phi_{\text{total}}(h) = \Phi_{\text{el}}(h) + \Phi_{\text{vdW}}(h) \quad (1.5)$$

όπου Φ_{total} η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης, Φ_{el} η ενέργεια που οφείλεται στην παρουσία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και Φ_{vdW} η ενέργεια van der Waals, με μονάδα μέτρησης το Joule, $h(\text{m})$ η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των κολλοειδών και της επιφάνειας που μας ενδιαφέρει. Στα διαγράμματα η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης αναπαριστάται στην αδιάστατη της μορφή, κατόπιν διαίρεσης της με το γινόμενο της σταθεράς του Boltzmann ($k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$) και της απόλυτης θερμοκρασίας (T_K). ενώ το h παρουσιάζεται σε nm.

Ο γενικός χαρακτήρας της προκύπτουσας καμπύλης της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης ως προς την απόσταση μπορεί να συναχθεί από τις ιδιότητες των δύο σωματιδίων που αλληλεπιδρούν. Για την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων του ίδιου υλικού, η απωστική ενέργεια λόγω της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας είναι, κατά προσέγγιση εκθετική συνάρτηση της διασωματιδιακής απόστασης, με μία εμβέλεια της τάξης του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, $1/\kappa$, ενώ η ελκτική ενέργεια van der Waals μειώνεται με το αντίστροφο της διασωματιδιακής απόστασης υψωμένης σε μια δύναμη.



Σχήμα 1.5: Καμπύλες ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης $V(1)$ και $V(2)$, οι οποίες προκύπτουν ως άθροισμα μίας καμπύλης ελκτικής ενέργειας V_A με διαφορετικές καμπύλες απωστικής ενέργειας $V_R(1)$ και $V_R(2)$

Σε πολύ μικρές αποστάσεις λόγω επικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών υπερισχύει η απωστική ενέργεια (άπωση Born). Σε λίγο μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει η ελκτική ενέργεια van der Waals. Σε ενδιάμεσες καταστάσεις μπορεί να υπερισχύει πάλι η ηλεκτροστατική άπωση λόγω των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει και πάλι η ελκτική ενέργεια van der Waals. Η καμπύλη $V(1)$ στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζει ένα μέγιστο απωστικής ενέργειας ενώ στην καμπύλη $V(2)$ η ηλεκτροστατική άπωση λόγω διπλοστοιβάδων δεν υπερισχύει ποτέ της ελκτικής ενέργειας van der Waals. Αν το μέγιστο στη δυναμική ενέργεια είναι μεγάλο σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ των σωματιδίων, το σύστημα αναμένεται να είναι σταθερό, δηλαδή να ανθίσταται στη συσσωμάτωση. Στην αντίθετη περίπτωση προβλέπεται να κροκιδώνεται εύκολα. Επομένως το ύψος της καμπύλης $V(1)$ θα πρέπει να θεωρείται σαν το ενεργειακό φράγμα για την κροκιδωση του κολλοειδούς. Το ενεργειακό φράγμα εξαρτάται από το μέγεθος του δυναμικούς ψ_d (ή ζ) και από την εμβέλεια των απωστικών δυνάμεων (δηλαδή του λόγου $1/\kappa$) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.5. Τέλος, στο Σχήμα 1.5 η καμπύλη $V(1)$ παρουσιάζει ένα βαθύ ελάχιστο το οποίο εμφανίζεται σε πολύ μικρές αποστάσεις.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα των καμπυλών συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων του κολλοειδούς είναι η παρουσία ενός δευτερεύοντος ελαχίστου σε σχετικά μεγάλες διασωματιδιακές αποστάσεις. Αν το ελάχιστο αυτό παρουσιάζει ένα μέτριο βάθος σε σχέση με την θερμική ενέργεια kBT , θα πρέπει να οδηγεί σε μια εύκολα αντιστρέψιμη θρόμβωση του κολλοειδούς. Αν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά ($a < 10^{-8}m$) και το ενεργειακό φράγμα της κροκίδωσης είναι αρκετά υψηλό, τότε το δευτερεύον ελάχιστο δεν είναι ποτέ αρκετά βαθύ ώστε να παρατηρηθεί θρόμβωση. Αν όμως τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα, τότε είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε θρόμβωση του κολλοειδούς.

Λόγω της μεγάλης πρακτικής και θεωρητικής σημασίας των αλληλεπιδράσεων van der Waals και των οφειλόμενων στην παρουσία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, έχουν αναπτυχθεί πολλές πειραματικές τεχνικές για τη μέτρηση τους. Οι μετρήσεις αυτές επιβεβαιώνουν σε μεγάλο βαθμό την θεωρία DLVO (Παναγιώτου, 1998).

1.5.2 Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση διπλοστοιβάδων

Ο υπολογισμός της ηλεκτροστατικής ενέργειας αλληλεπίδρασης, V_R , η οποία προκύπτει από την επικάλυψη των διάχυτων μερών των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων δυο σφαιρικών σωματιδίων, είναι εξαιρετικά πολύπλοκος και για αυτό το λόγο γίνονται κάποιες προσεγγίσεις.

Αν θεωρηθεί ότι η κατάσταση ισορροπίας των προσροφημένων ιόντων δεν επηρεάζεται καθώς τα δύο σωματίδια προσεγγίζουν μεταξύ τους και οι διάχυτες διπλοστοιβάδες τους επικαλύπτονται, μπορούμε να ξεχωρίσουμε δύο σαφείς καταστάσεις:

- Αν το επιφανειακό φορτίο είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης ιόντων καθοριστικών του δυναμικού, το επιφανειακό δυναμικό παραμένει σταθερό και η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου προσαρμόζεται ανάλογα.

- Αν το επιφανειακό φορτίο είναι το αποτέλεσμα του ιονισμού, η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου παραμένει σταθερή και το επιφανειακό δυναμικό προσαρμόζεται ανάλογα.

Η πραγματική κατάσταση θα είναι κάτι μεταξύ των δύο παραπάνω καταστάσεων σταθερού δυναμικού και σταθερού επιφανειακού φορτίου.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την Εξίσωση των Hogg et al., 1966, για σταθερό επιφανειακό δυναμικό και θεωρώντας αλληλεπίδρασης σφαίρας-σφαίρας:

$$\Phi_{el}(h) = \frac{\pi\epsilon\epsilon_0 r_c r_{c2}}{(r_c + r_{c2})} \left\{ 2\phi_1 \phi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-kh)}{1 - \exp(-kh)} \right] + (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln [1 - \exp(-2kh)] \right\} \quad (1.6)$$

όπου

ϵ	η διηλεκτρική σταθερά του μέσου (αδιάστατη),
ϵ_0	η διαπερατότητα στο κενό, ($8,854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm)
r_c	η ακτίνα του κολλοειδούς(m)
r_{c2}	η ακτίνα του δεύτερου σωματιδίου (m)
φ_1	το επιφανειακό δυναμικό της επιφάνειας του κολλοειδούς (V)
φ_2	το επιφανειακό δυναμικό της επιφάνειας
k	πάχος διάχυτης διπλοστοιβάδας (m^{-1}), δίνεται από την Σχέση 1.5

1.5.3 Δυνάμεις van der Waals μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων

Οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ ουδέτερων κορεσμένων μορίων είναι επίσης δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης και μπορούν να οδηγήσουν σε αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας, που γίνονται αισθητές και σε αποστάσεις της τάξης των 100nm. Με εξαίρεση τα έντονα πολικά υλικά, οι δυνάμεις London είναι υπεύθυνες σχεδόν εξολοκλήρου για την εμφανιζόμενη διαμορική ή διασωματιδιακή έλξη van der Waals.

Για αλληλεπιδράσεις σφαίρας-σφαίρας οι αλληλεπιδράσεις van der Waals υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 4.15 του Gregory (1981):

$$\Phi_{vdW}(h) = -\frac{A_{123}r_c r_{c2}}{6h(r_c + r_{c2})} \left[1 + \frac{14h}{\lambda} \right]^{-1} \quad (1.7)$$

όπου A_{123} είναι η σταθερά Hamaker και $\lambda(m)$ είναι το χαρακτηριστικό μήκος κύματος το οποίο συχνά λαμβάνεται ίσο με 100nm (Gregory, 1981).

Η σταθερά Hamaker

Στην περίπτωση που δύο σωματίδια 1 και 2 αλληλεπιδρούν σε ένα μέσο διασποράς 3, όταν είναι απομακρυσμένα οι αλληλεπιδράσεις είναι τύπου: «σωματίδιο-μέσο διασποράς» ή 1-3 και 2-3, με σταθερές Hamaker, A_{13} και A_{23} . Όταν το σωματίδιο 2 πλησιάσει το σωματίδιο 1 τότε το μέσο 3 πρέπει να εκτοπισθεί, δηλαδή τα 2 και 3 πρέπει να ανταλλάξουν θέσεις. Οι αλληλεπιδράσεις σ' αυτή τη περίπτωση είναι 1-2 και 3-3 με σταθερές A_{12} Κι A_{33} . Η σταθερά Hamaker δίνεται από την εξίσωση:

$$A_{123}=A_{12}+A_{33}-A_{13}-A_{23} \quad (1.8)$$

Στην περίπτωση ανόμοιων σωματιδίων, γίνεται η παραδοχή του γεωμετρικού μέσου των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των καθαρών σωματιδίων, οπότε η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (1.9)$$

Αν τα σωματίδια είναι από το ίδιο υλικό

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (1.10)$$

Η σταθερά A_{131} για την αλληλεπίδραση σωματιδίων από το ίδιο υλικό είναι πάντα θετική, δηλαδή οι διασωματιδιακές δυνάμεις van der Waals είναι δυνάμεις έλξης (Παναγιώτου, 1998).

Η προσέγγιση σφαίρας-σφαίρας εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο κολλοειδών, ενώ για τις αλληλεπιδράσεις κολλοειδούς και κόκκων άμμου η ποσότητα $(r_c r_{c2}) / (r_c + r_{c2})$ αντικαταστάθηκε με r_c .

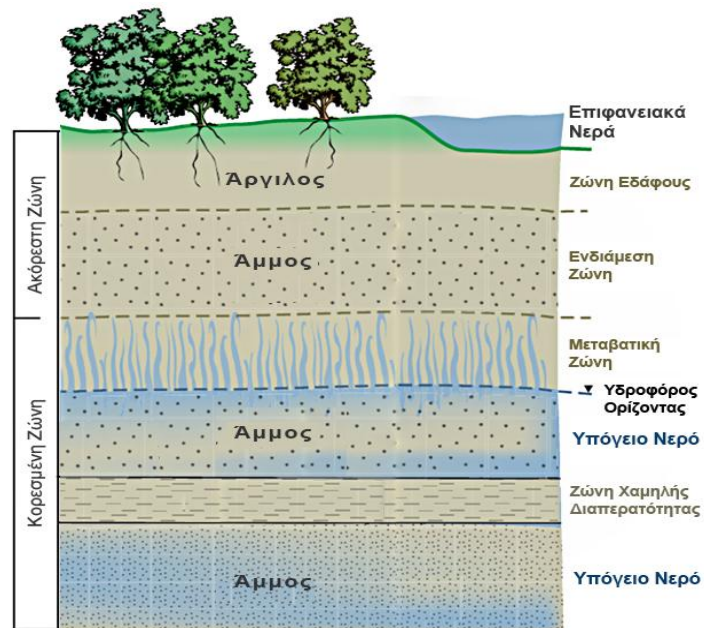
2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

2.1 Εισαγωγή

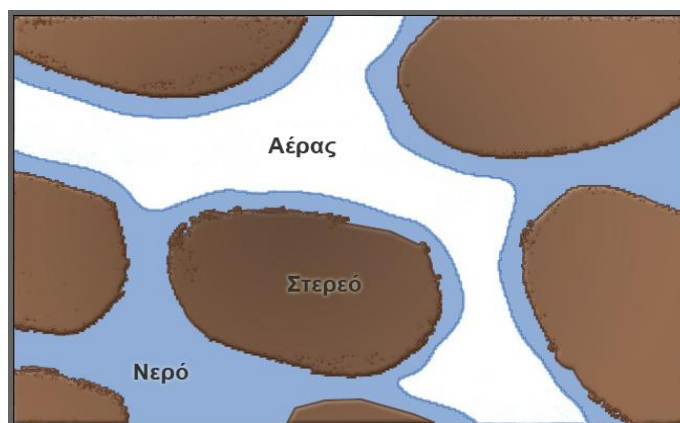
Οι υποκείμενες του εδάφους στρώσεις του ανώτερου φλοιού της γης συνθέτουν το υπέδαφος, το οποίο διαχωρίζεται σε δύο ζώνες, την ακόρεστη ή μερικώς κορεσμένη ζώνη (unsaturated/ vadose zone) και στην κορεσμένη ζώνη (saturated zone) (Williams, 2001;Ratan 1993).



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση του εδάφους και του υπεδαφους.

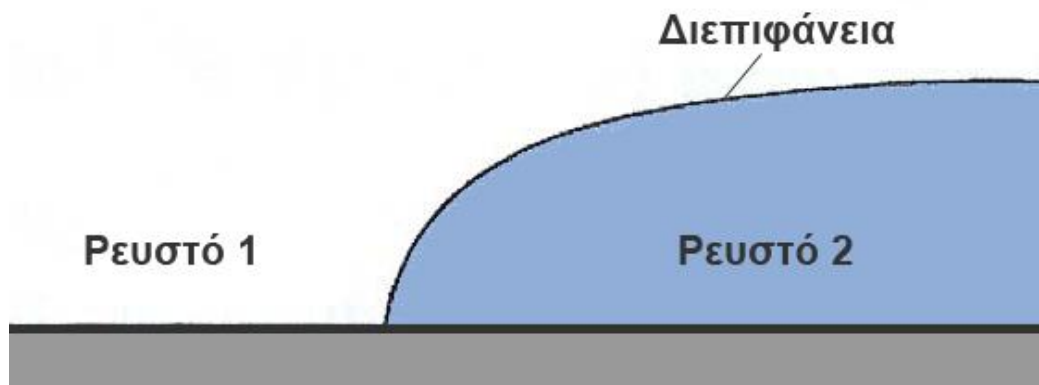
2.2 Χαρακτηριστικά γνωρίσματα της ακόρεστης ζώνης

Το πορώδες μέσο του οποίου τα διάκενα περιέχουν τουλάχιστον δύο ρευστά (νερό,αέρας) ονομάζεται ακόρεστο πορώδες μέσο (Σχήμα 2.2). Η περιεκτικότητα του νερού στην ακόρεστη ζώνη είναι μικρότερη του πορώδους του εδάφους, ενώ η πίεση είναι αρνητική.



Σχήμα 2.2 Δείγμα ακόρεστου πορώδους μέσου όπου συνυπάρχουν δύο ρευστές φάσεις (νερό και αέρας) και η στερεή φάση.

Ένα ακόρεστο πορώδες μέσο χαρακτηρίζεται από την παρουσία διεπιφανειών μεταξύ δύο ή περισσότερων ρευστών διαφορετικής φάσης και το στερεό σκελετό του πορώδους μέσου (σχήμα 2.3). Η διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων χαρακτηρίζεται από την επιφανειακή τάση, σ , η οποία ενεργοποιείται από την ασυμμετρία των μοριακών δυνάμεων στην περιοχή της διεπιφάνειας (Χρυσικόπουλος, 2008).



Σχήμα 2.3: Διεπιφάνεια μεταξύ δύο ρευστών σε ακόρεστο πορώδες μέσο

Σημαντικές παράμετροι στα πειράματα μεταφοράς κolloειδών υπό ακόρεστες συνθήκες είναι το πορώδες, n , ο λόγος κορεσμού, S_w , και η περιεκτικότητα υγρασίας. Το ολικό πορώδες, n , είναι το ποσοστό του πετρώματος ή εδάφους που είναι κενός χώρος, δηλαδή δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά και δίνεται από τη σχέση:

$$n = (\text{συνολικός όγκος διακένων}) / (\text{συνολικός όγκος εδάφους}) \quad (2.1)$$

Ο λόγος κορεσμού ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του νερού ως προς τον όγκο των πόρων, V_v :

$$S_w = \frac{V_w}{V_v} \quad (2.2)$$

Ο λόγος κορεσμού λαμβάνει τιμή ίση με 1 όταν όλοι οι πόροι είναι γεμάτοι με νερό, δηλαδή όταν το πορώδες μέσο είναι πλήρως κορεσμένο.

Η περιεκτικότητα υγρασίας, θ_w , ενός ακόρεστου πορώδους μέσου δίνεται από το λόγο του όγκου του νερού ως προς τον συνολικό ογκό του πορώδους μέσου. Για την περιπτώση κορεσμένου πορώδους μέσου, η περιεκτικότητα υγρασίας είναι ίση με το πορώδες:

$$\theta_w = \frac{V_w}{V_T} \quad (2.3)$$

Επίσης, η ταχύτητα διήθησης αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος στη μεταφορά κolloειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα είναι και η ταχύτητα διήθησης. Η ταχύτητα διήθησης ή ενδοπορώδης ταχύτητα είναι η μέση πραγματική ταχύτητα του νερού σε ένα πορώδες μέσο και περιγράφεται από τη σχέση:

$$U = \frac{q}{n} = \frac{Q}{A \cdot n} \quad (2.4)$$

Επειδή η ροή του νερού περιορίζεται μόνο εντός του όγκου των κενών (πόρων), η ταχύτητα διήθησης είναι πάντα μεγαλύτερη της ειδικής παροχής ($U > q$) γιατί το πορώδες είναι μικρότερο της μονάδας ($n < 1$) (Χρυσικόπουλος, 2008).

2.2.1 Η πίεση στην ακόρεστη ζώνη

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η πίεση στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους είναι αρνητική. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν οι πόροι ενός πορώδους μέσου μπορούν θεωρηθούν ότι αντιστοιχούν σε μικρά τριχοειδή αγγεία. Όταν το νερό εισέλθει σε ένα πόρο ένας μηνίσκος σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μεταξύ νερού και αέρα. Η καμπυλότητα του μηνίσκου εξαρτάται και από το μέγεθος του πόρου. Επομένως, η τριχοειδής πίεση είναι δυνατόν να θεωρηθεί σαν ένα μέτρο της ικανότητας του ακόρεστου πορώδους μέσου να απορροφά το νερό ή να απωθεί τον αέρα. Επίσης βάσει του ορισμού της τριχοειδούς πίεσης, η πίεση στην ακόρεστη ζώνη είναι αρνητική, στην κορεσμένη θετική και στην ελεύθερη επιφάνεια ατμοσφαιρική (μηδενική). Η ισορροπία των δυνάμεων που ασκούνται σε ένα μηνίσκο στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού

Η διαφορά πίεσης μεταξύ της πίεσης από την πλευρά του νερού, p_w και της πίεσης από την πλευρά του αέρα, p_a , είναι η τριχοειδής πίεση

$$p_c = p_a - p_w \quad (2.5)$$

Η τριχοειδής πίεση είναι πάντα θετική (μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής πίεσης, $p_c > 0$). Εάν η πίεση από την πλευρά του αέρα θεωρηθεί ότι είναι μηδενική ($= 0$), τότε η πίεση p_w είναι αρνητική πίεση.

$$p_c = -p_w \quad (2.6)$$

3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

3.1 Κολλοειδή σωματίδια στη φύση

Τα κολλοειδή που υπάρχουν στα φυσικά συστήματα του υπεδάφους περιλαμβάνουν ανόργανα υλικά όπως πυριτικές αργίλους, οξειδία σιδήρου και αλουμινίου, ορυκτά ιζήματα, οργανικά υλικά, μικροοργανισμούς (βιοκολλοειδή) (McCarthy and Zachar, 1989). Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων κυμαίνεται από 1nm έως 10μm και γενικά η επιφάνεια τους είναι ηλεκτρικά φορτισμένη (Shen and Khilar, 2006). Τα κολλοειδή σωματίδια μπορούν να απελευθερωθούν στο διάλυμα του υπεδάφους και στα υπόγεια ύδατα μέσω μιας πληθώρας υδρολογικών, γεωχημικών και μικροβιολογικών διεργασιών όπως:

- διακίνηση από την ακόρεστη ζώνη,
- διάλυση ορυκτών / ανόργανης ύλης και επιφανειακού στρώματος,
- ιζηματοποίηση από διαλύματα,
- αποκροκίδωση συσσωματωμάτων,
- διαλυτοποίηση χουμικών ουσιών, οργανικών χημικών ενώσεων και λιγνιτικών με τη βοήθεια μικροοργανισμών,
- διάθεση στη γη επεξεργασμένων και ανεπεξεργαστων λυμάτων.

Συνεπώς, ανάλογα με τις συνθήκες της τοποθεσίας στην οποία βρίσκονται, τα κολλοειδή σωματίδια ποικίλουν σε συγκέντρωση, σύσταση, και μέγεθος ενώ οι τυπικές συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 10^8 έως 10^{17} σωματίδια ανά λίτρο (Bradford and Torkzaban, 2008).

Έχει παρατηρηθεί ότι συγκεκριμένοι ρύποι μπορούν να μετασχηματιστούν σε κολλοειδή σωματίδια από μόνοι τους μέσω καθίζησης ή πολυμερισμό. Αυτά τα κολλοειδή χαρακτηρίζονται ως «εγγενή» κολλοειδή (“intrinsic colloids,” “true colloids,” “real colloids,” or “Eigencolloids”) (Kim, 1986; Lieser et al., 1986; Choppin and Morgenstern, 2001).

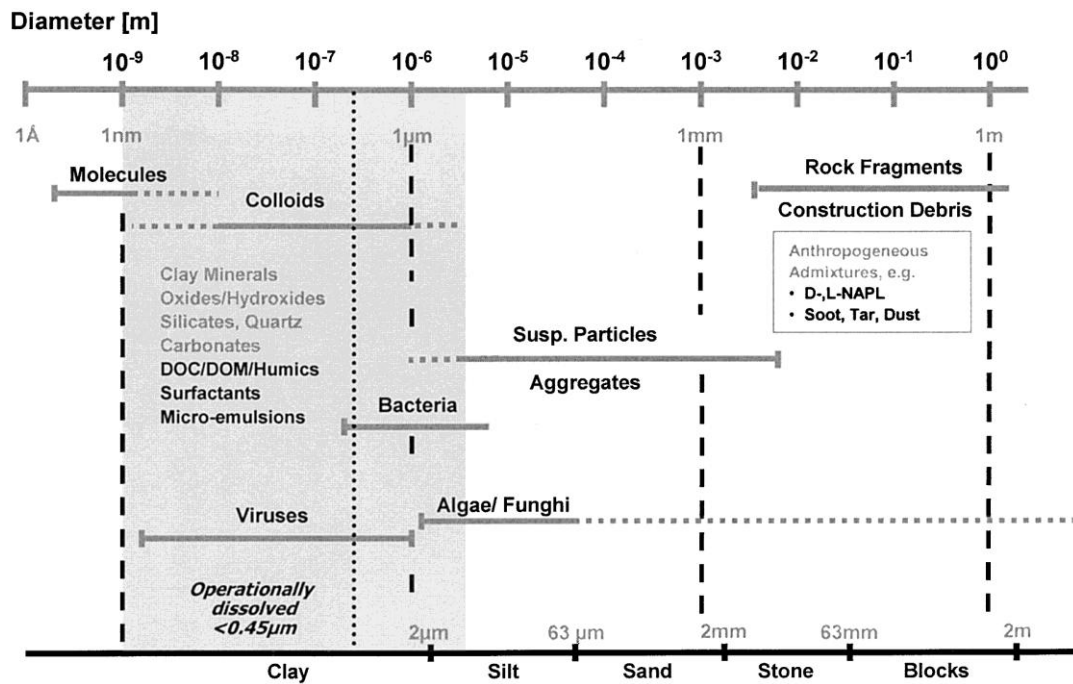
Στις περιπτώσεις όμως που οι ρύποι αλληλεπιδράσουν με ανόργανα ή οργανικά κολλοειδή που ήδη βρίσκονται στο υπέδαφος τότε αποκαλούνται ψευδοκολλοειδή (Kim, 1986; Honeyman and Ranville, 2002). Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα κολλοειδή λειτουργούν ως φορείς ρυπογόνων ουσιών.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα είδη κολλοειδούς υλικού που συναντώνται στη φύση, οργανικά και ανόργανα.

Πίνακας 3.1: Είδη Κολλοειδές υλικό στη φύση.

Κολλοειδές	Πηγή
Μακρομοριακός διαλυμένος οργανικός άνθρακας: Χουμικές ενώσεις	Οργανικά προϊόντα διάσπασης και υπερκυτταρικές εκκρίσεις
Βιο-μόρια (ιοί, βακτήρια)	Φυσική ύπαρξη από την πανίδα του εδάφους/υπόγειων υδάτων και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες
Μικρογαλακτώματα υγρών μη υδατικής φάσης	Κυρίως ανθρωπογενείς δραστηριότητες
Υδροξειδία ή στοιχεία ακτινιδων	Ορυκτοποίηση ή μόλυνση
Φυτοφάρμακα από οξείδια σιδήρου και μαγγανίου, πυριτικά και ανθρακικά	Φυσικά ορυκτά, όξινη ξήρανση ορυχείων
Προϊόντα διάβρωσης και κλάσματα αργίλου	Φυσικά ορυκτά

Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται το εύρος μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων συγκριτικά με άλλα είδη σωματιδίων.



Σχήμα 3.1:Εύρος μεγέθους κολλοειδών σωματιδίων

3.2 Πηγές Κολλοειδούς Υλικού

Σωματίδια φορείς ή κολλοειδή σωματίδια προστίθενται στην επιφάνεια του εδάφους είτε μαζί με άλλες ουσίες από λύματα που διαχέονται στο έδαφος, είτε δημιουργούνται στο έδαφος από σωματίδια που αποκολλώνται από τη στερεά μήτρα του εδάφους. Λάσπη, κόπρωνα και άλλα οργανικά απόβλητα περιέχουν μεγάλες ποσότητες σωματιδιακού και κολλοειδούς υλικού μαζί με ένα μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων, από τα οποία τα μικρότερα σωματίδια ήδη κουβαλάνε ένα υψηλό φορτίο προσροφημένων ρύπων (όπως είναι ο φώσφορος και μικροοργανισμοί) όταν διατίθενται στο έδαφος. Επίσης, καθώς το νερό κινείται μέσα στους πόρους του εδάφους, συμβαίνει μερική απόκολληση αργίλων ή και οργανικών υλικών οργανικής φύσεως

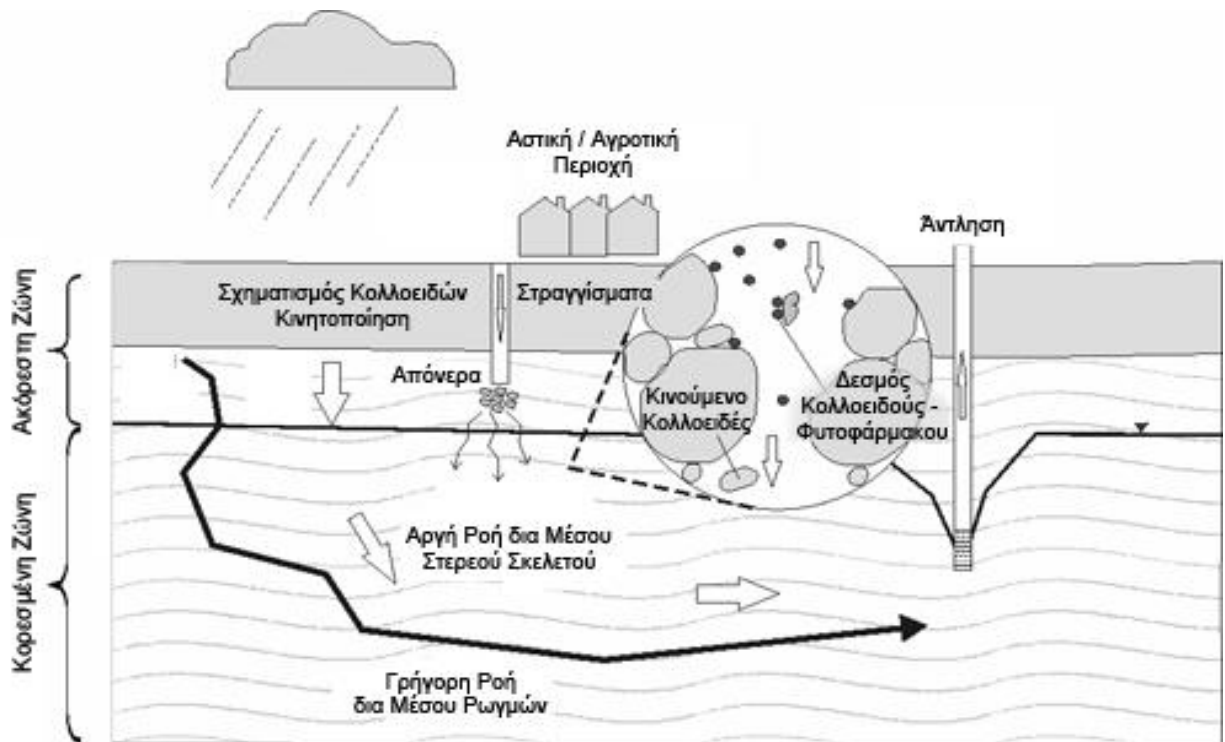
Τα βιο-κολλοειδή μπορούν να απελευθερωθούν στο υπέδαφος από ένα πλήθος πηγών, όπως για παράδειγμα Χώροι Υγειονομικής Ταφής (Χ.Υ.Τ.), δεξαμενές βιολογικού καθαρισμού, σηπτικοί βόθροι κ.α. (National Researchn Council 1994) Στις περιπτώσεις αυτές τα κολλοειδή μετακινούνται μέσα στην ακόρεστη ζώνη προτού φτάσουν στα υπόγεια ύδατα.



Σχήμα 3.2: Πηγές και διαδρομές μετακίνησης παθογόνων μικροοργανισμών
(*Sim and Chrysikopoulos 1996*)

Χημικές ουσίες, που προέρχονται από διάφορες γεωργικές δραστηριότητες, μεταφέρονται μέσω του εδάφους υπό μορφή σωματιδίων ή κολλοειδών και μολύνουν το νερό. Βασικές πηγές προέλευσης αυτών των ενώσεων είναι η χρήση οργανικών λιπασμάτων, η χρήση κοπριάς ως φυσικό λίπασμα και μερικά είδη ζιζανιοκτόνων. Ο κύριος μηχανισμός με τον οποίο μεταφέρονται είναι υπό σωματιδιακή μορφή, οπότε και προσροφώνται σε μικρά αλλά καθόλου “αθώα” σωματίδια ή κολλοειδή, όπως αργιλικά συστατικά του εδάφους ή οργανικό υλικό από το έδαφος ή κοπριά. Αυτό ο μηχανισμός φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικός από κάθε άλλη κίνηση ιζηματογενούς αδιάλυτου φωσφορικού συστατικού ή μικροβιοκτόνου. Το φυσικό μέγεθος και άλλα χαρακτηριστικά των φορέων σωματιδίων ή των κολλοειδών είναι καθοριστικά για την κίνηση τέτοιων χημικών ρύπων (McGechan and Lewis (2002).

Στο Σχήμα 3.3 δείχνεται σχηματικά η υποβοηθούμενη, από κολλοειδή σωματίδια, μεταφορά φυτοφαρμάκων προερχόμενα από σημειακές πηγές που βρίσκονται πάνω από φαμμίτη (υδροφόρο στρώμα με ρηχή κορεσμένη ζώνη). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα κολλοειδή σχηματίζονται και μεταφέρονται μέσα στη ζώνη εδάφους και στον υδροφόρο, ενώ η πηγή των φυτοφαρμάκων είναι από στραγγίσματα και απόνερα που περνούν από τη ζώνη εδάφους. Οι αλληλεπιδράσεις κολλοειδών-φυτοφαρμάκων είναι πιθανές μόνο στο κάτω μέρος της ακόρεστης ζώνης και στην κορεσμένη ζώνη. Όταν τα φυτοφάρμακα σταθεροποιούνται στην κολλοειδή φάση μπορούν να μετακινηθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις και πιο γρήγορα από ότι αν βρίσκονταν στη διαλυμένη φάση (μεταφορά διαλυμένης ουσίας), καθώς η διεργασία της διάχυσης περιορίζεται λόγω του μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων (Lapworth et al., 2005).



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση από σημειακή πηγή υποβοηθούμενη μέσω κολλοειδών μεταφοράς φυτοφαρμάκων (τροποποιημένο σχήμα, *Lapworth et al., 2005*)

Έρευνες έχουν γίνει και για το ρόλο των κολλοειδών στην απελευθέρωση ραδιενεργών ουσιών από εγκαταστάσεις πυρηνικών αποβλήτων, όπου και διαπιστώθηκε ότι τα κολλοειδή μπορούν να ενισχύσουν την πηγή και τη μεταφορά μακριά από τη δημιουργία αποβλήτων (Ramsay 1988). Η πηγή μπορεί να ενισχυθεί καθώς οι ραδιενεργές ουσίες αφήνουν τα απόβλητα όχι μόνο όταν είναι σε διαλυμένη φάση αλλά ακόμη και όταν είναι σε κολλοειδή φάση. Ο ρυθμός μεταφοράς αυξάνεται επειδή μερικές από τις ραδιενεργές ουσίες μπορεί να κινούνται πιο γρήγορα μέσω γεωλογικών σχηματισμών στην κολλοειδή φάση από ότι στη διαλυμένη φάση.

Η ποικιλία των κολλοειδών ενισχύεται από διαταραχές στην υδρογεωχημεία του υδροφόρου, και από τις δραστηριότητες διάθεσης αποβλήτων (McCarthy και Degudre 1993). Μεταβολές που μπορούν να προκαλέσουν κινητοποίηση προκαλούνται συχνά από πλούμια ρύπων, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο κολλοειδή μέσα στους ρύπους.

Διαταραχές στις υδραυλικές συνθήκες του υδροφόρου μπορούν επίσης να οδηγήσουν στη δημιουργία κολλοειδών. Για παράδειγμα, γρήγορη ροή διαμέσου διάκενων-ρωγμών, γρήγορη διήθηση του νερού της βροχής και αυξήσεις στο ρυθμό άντλησης κατά τη διάρκεια δειγματοληψιών παράγουν υψηλότερη συγκέντρωση κολλοειδών στα υπόγεια ύδατα από ότι αναμένεται από θεωρητικές και εργαστηριακές έρευνες (Ryan and Elimelech, 1996).

Τέλος, πολλά από τα ανόργανα κολλοειδή που συναντώνται στα υπόγεια ύδατα, όπως άργιλοι, οξειδία μετάλλων και ανθρακικά, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στο να προσροφούν ραδιενεργές ουσίες και μέταλλα μέσω ανταλλαγής ιόντων και πολύπλοκων επιφανειακών αντιδράσεων.

3.3 Ο ρόλος των κολλοειδών σωματιδίων στη μεταφορά ρύπων στην ακόρεστη ζώνη του υπεδάφους.

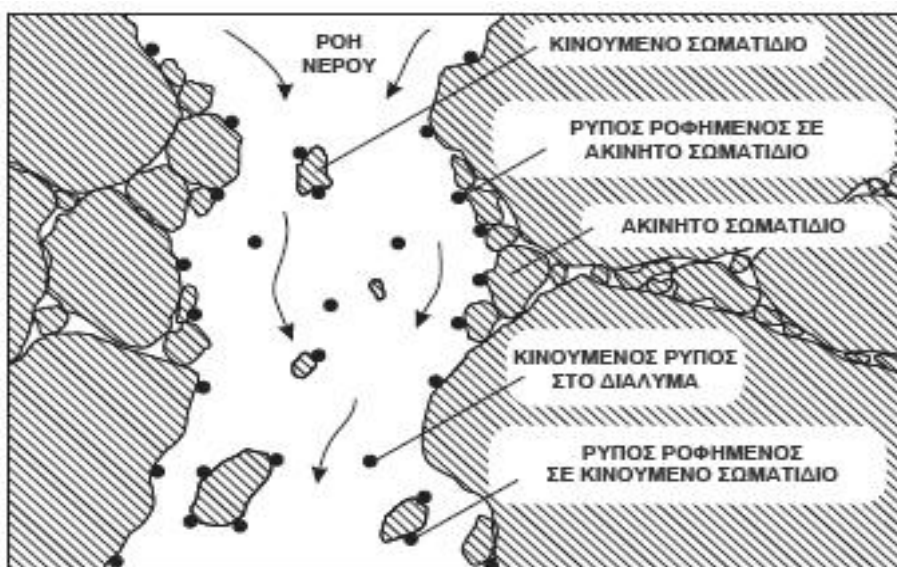
Τα κολλοειδή μπορούν να βρίσκονται οπουδήποτε μέσα στους πόρους της ακόρεστης ζώνης των εδαφών και η κίνηση τους σε αυτή αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας (Corapcioglu and Choi, 1996):

- Έχει διαπιστωθεί ότι η κίνηση των κινούμενων κολλοειδών μπορεί να διευκολύνει την μεταφορά κάποιων ρυπογόνων ουσιών διότι τα κολλοειδή μπορούν να προσροφούν ρύπους με παρόμοιο τρόπο και να τους διατηρούν (σταθεροποιούν) στην κινητή υδατική φάση (McCarty and Zachara, 1989; Corapcioglu and Jiang, 1993; McCarty and Zachara, 1989). Κατά το παρελθόν υπήρξαν λανθασμένες εκτιμήσεις των αποστάσεων που μπορούν να μετακινηθούν οι ρυπογόνες ουσίες επειδή δεν εκτιμήθηκε ορθά ο ρόλος των κολλοειδών στην υποβοηθούμενη μεταφορά ρύπων.
- Η κίνηση των βιοκολλοειδών (βακτηρίων, ιών, πρωτοζώων) στο υπέδαφος αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Τα βιοκολλοειδή δύναται να προέρχονται από ένα πλήθος διαφορετικών πηγών (όπως σηπτικές δεξαμενές, βόθροι κ.α.) με αποτέλεσμα να απαιτείται η γνώση των μηχανισμών μεταφοράς των βιοκολλοειδών στο υπέδαφος προκειμένου να γίνει ορθός σχεδιασμός αποδοτικών και συνάμα οικονομικών στρατηγικών εξυγίανσης - βιοαποδόμησης και καθαρισμού του υπεδάφους (Bradford and Torkzaban, 2008).
- Η εναπόθεση των κινούμενων κολλοειδών μπορεί να μειώσει τη διαπερατότητα του εδάφους.
- Η κίνηση των κολλοειδών στην ακόρεστη ζώνη αποτελεί μια σημαντική διεργασία σχηματισμού εδαφών. Για παράδειγμα, η μετακίνηση σωματιδίων αργίλου σε πορώδη μέσα αποτελεί σημαντική διεργασία σχηματισμό εδάφους καθώς και στη διάβρωση του, επειδή επιδρά στην ικανότητα του πορώδους μέσου να μεταφέρει ρευστά και διαλυμένη ύλη (Khilar and Fogler, 1998; Mays and Hunt, 2005).

Η μεταφορά των κολλοειδών σε κορεσμένα μέσα καθώς και οι μηχανισμοί που διέπουν το φαινόμενο αυτό έχουν μελετηθεί εκτενώς (Small, 1974; Lance and Gerba, 1984; McDowellboyer et al., 1986; Corapciogly and Jiang, 1993; Sim and Chrysikopoulos, 1996; Bradford et al., 2002; Sirivithayarakorn and Keller, 2003) κάτι το οποίο θα πρέπει να γίνει και για τις περιπτώσεις μεταφοράς των κολλοειδών στην ακόρεστη ζώνη καθώς παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους (Powelson et al., 1990; Wan and Wilson 1994a, 1994b; Poletika et al., 1995; Corapcioglu and Choi, 1996; Sim and Chrysikopoulos, 2000),.

3.4 Υποβοηθούμενη μεταφορά ρύπων

Ορισμένοι ρύποι μετακινούνται σε πολύ μεγαλύτερες αποστάσεις, διαμέσου του υπεδάφους, όταν έχουν προσροφηθεί ή προσκολληθεί σε κινούμενα κολλοειδή σωματίδια. Στις περιπτώσεις αυτές, τα κολλοειδή σωματίδια δρουν ως φορείς αυτών των ρύπων και το φαινόμενο ονομάζεται υποβοηθούμενη, από κολλοειδή, μεταφορά ρύπων (colloid facilitated transport) και απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.4.



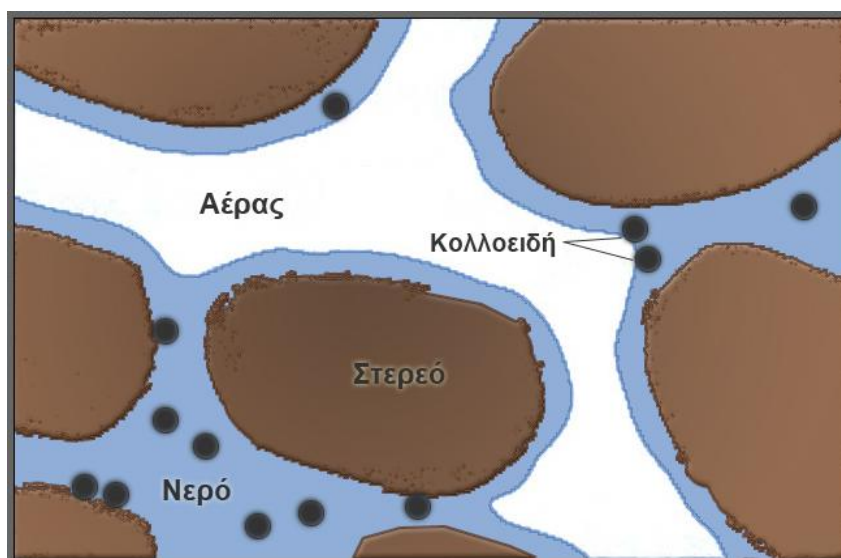
Σχήμα 3.4: Υποβοηθούμενη μεταφορά κολλοειδών (τροποποιημένο σχήμα, Grolimund et al. 1996).

Με την υποβοηθούμενη μεταφορά ρύπων ισχυρά προσροφημένοι ρύποι μπορούν να κινηθούν σε αποστάσεις μεγαλύτερες από αυτές που θα κινούνταν απουσία κολλοειδών σωματιδίων που θα λειτουργούσαν ως φορείς. Το φαινόμενο αυτό έχει θετικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όταν απαιτείται η απομάκρυνση ισχυρά προσροφημένων ρύπων μέσω διήθησης ή έκπλυσης. Αρκετά συχνά όμως το φαινόμενο της υποβοηθούμενης μεταφοράς ρύπων επιβαρύνει το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα με την μόλυνση του υδροφόρου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υποβοηθούμενης μεταφοράς έχουν αναφερθεί για μετανάστευση ραδιενεργών ρύπων από

υπόγειες εγκαταστάσεις πυρηνικών δοκιμών ή εγκαταστάσεις αποθήκευσης (Flury and Qiu, 2008), για φυτοφάρμακα (de Jonge et al., 1998; Sprague et al.2000), για βαρέα μέταλλα (Karathanasis, 1999; Sen et al., 2002) και φωσφορούχες ενώσεις (Heckrath et al.1995; de Jonge et al., 2004).

Όπως αναφέρθηκε, η ακόρεστη ζώνη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα τριών φάσεων (αέρια, υγρή, στερεή). Οι κύριες αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες στερεού - νερού και αέρα – νερού με πιο ισχυρές τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια αέρα-νερού (Powelson et al.,1990; Wan and Wilson, 1994b). Η προσρόφηση στην διεπιφάνεια αέρα-νερού είναι εφικτή και ως φαινόμενο θεωρείται μη αντιστρεπτό (Wan&Wilson, 1994b; Abdel-Fattah&El-Genk, 1998a, 1998b).

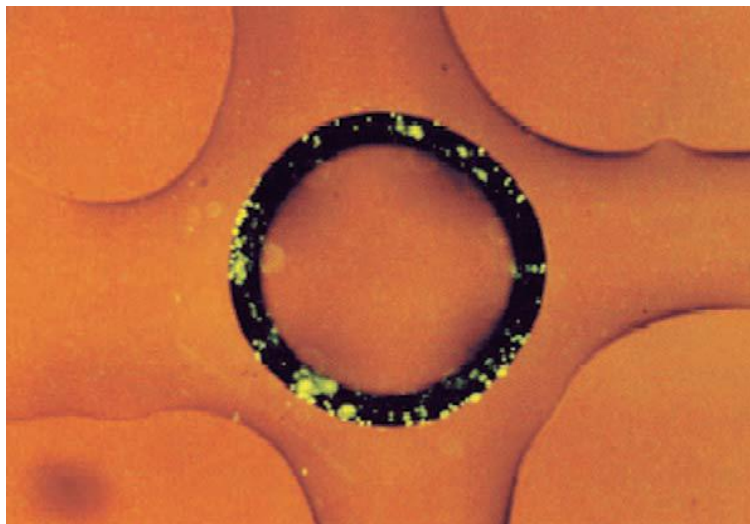
Στο ακόλουθο Σχήμα 3.5 δίνεται σχηματικά η μορφή ενός ακόρεστου πορώδους μέσου, παρουσία κολλοειδών.



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση ακόρεστου πορώδους μέσου παρουσία κολλοειδών (τροποποιημένο σχήμα, αρχική πηγή Χρυσικόπουλος, 2008)

Οι διεπιφάνειες στερεού-νερού που υπάρχουν στα ακόρεστα πορώδη μέσα μπορούν να λειτουργήσουν ως συλλέκτες κολλοειδών σωματιδίων. Τα κολλοειδή που μεταφέρονται στη διεπιφάνεια αέρα-νερού συγκρατούνται είτε από τριχοειδείς είτε από ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Συνεπώς η παγίδευση των κολλοειδών στις διεπιφάνειες αέρα-νερού εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ και τις ιδιότητες της επιφάνειας των κολλοειδών. Αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί μείωση του μεγέθους του ενεργειακού φράγματος μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων διεπιφανειών αέρα-νερού και των όμοια φορτισμένων κολλοειδών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ευνοϊκότερων συνθηκών για την προσκόλληση και ταχύτερους ρυθμούς παγίδευσης στην διεπιφάνεια αέρα-νερού.

Στο ακόλουθο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή από λάτεξ (διαμέτρου 0.95 μm) που έχουν εναποτεθεί εκλεκτικά σε φυσαλίδα αέρα παγιδευμένη στους πόρους πληρωτικού υλικού (Wan and Wilson, 1994a)



Σχήμα 3.6: Απόθεση αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών σε φυσαλίδα αέρα παγιδευμένη στους πόρους πληρωτικού υλικού (Wan and Wilson, 1994a)

3.5 Χαρακτηριστικά της ακόρεστης ζώνης και επίδραση στη μεταφορά των κολλοειδών

Η μεταφορά των κολλοειδών σε ακόρεστα συστήματα βασίζεται πρωτίστως σε μελέτες που έχουν γίνει σε κορεσμένα συστήματα. Τα πειράματα σε κορεσμένα συστήματα είναι πιο εύκολο να διεξαχθούν (Gamerding and Kaplan, 2001), όμως οι βασικοί μηχανισμοί που διέπουν τη μεταφορά ρύπων δύναται να διαφοροποιούνται στην ακόρεστη ζώνη λόγω διαφορετικών συνθηκών. Η ακόρεστη ζώνη περιλαμβάνει το υπέδαφος, και οριοθετείται μεταξύ της επιφάνεια της γης και της κορεσμένης υπόγειας ζώνης. Γενικά, η ακόρεστη ζώνη χαρακτηρίζεται από την παρουσία οξυγόνου, την παρουσία της διεπιφάνειας αέρα-νερού και την παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων σωματιδιακού οργανικού υλικού και σχετικά υψηλής μικροβιακής δραστηριότητας. Οι χημικές συνθήκες διαφοροποιούνται σημαντικά με το χρόνο και τον τόπο, εξαιτίας των μεταβολών της συγκέντρωσης (μεΐωση λόγω αραίωσης με βρόχινο νερό ή αύξηση λόγω εξάτμισης) ή λόγω των μεγάλων μεταβολών-διακυμάνσεων στη σύσταση της στερεής φάσης. Η μεταφορά των ρύπων στην ακόρεστη ζώνη λαμβάνει χώρα κυρίως κατακόρυφα.

Η κορεσμένη ζώνη γενικά χαρακτηρίζεται από σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικό υλικό, οξυγόνο και ικανότητα προσρόφησης στη στερεή φάση. Συγκριτικά με την ακόρεστη ζώνη, οι χημικές συνθήκες είναι λιγότερο μεταβαλλόμενες με τον χρόνο επειδή γενικά η επίδραση της αραίωσης και της εξάτμισης είναι αμελητέα. Η μεταφορά των ρύπων στην κορεσμένη

ζώνη λαμβάνει χώρα κυρίως οριζόντια και είναι σημαντική για την μεταφορά ανόργανων ρύπων [Sen, 2010].

Τα κύρια χαρακτηριστικά που παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των κολλοειδών στην ακόρεστη ζώνη, όπως αναφέρθηκαν και προηγουμένως συνοψίζονται στα ακόλουθα:

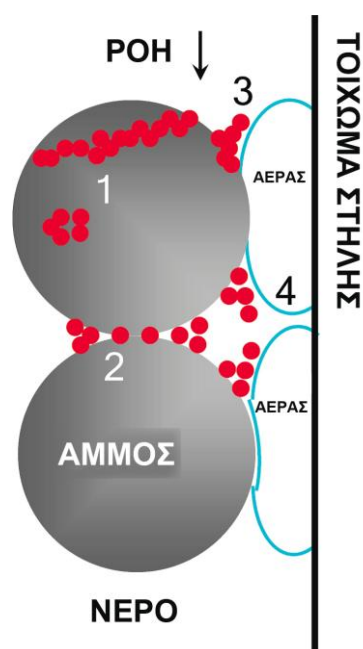
- ύπαρξη της διεπιφάνειας αέρα-νερού,
- οι μεταβολές (transients) στη ροή και στη χημεία και
- η δομή του εδάφους καθώς και ο βαθμός ετερογένειας

Στο υπέδαφος, λόγω της ακόρεστης φύσης του, συναντάται και η αέρια φάση, η οποία επιδρά στην αναλογία των κολλοειδών μεταξύ αέρα και εδάφους. Πολλοί τύποι κολλοειδών συσχετίζονται με τη διεπιφάνεια αέρα- νερού και η κίνηση τους επηρεάζεται από την παρουσία της διεπιφάνειας αέρα- νερού. Επίσης η ενδοπορώδης ροή και η υδρογεωχημεία μεταβάλλονται συνεχώς στα ακόρεστα πορώδη μέσα. Οι μεταβολές στη ροή, που δημιουργούνται από τη βροχόπτωση και το λιώσιμο των πάγων ύστερα από περιόδους ξηρασίας, μπορούν να οδηγήσουν σε άμεση κινητοποίηση κολλοειδών. Χημικές μεταβολές που προκαλούνται από την εισροή βρόχινου νερού χαμηλής ιοντικής ισχύος στην ακόρεστη ζώνη, έχουν ως αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση κολλοειδών, τη συσσωμάτωσή τους στα εδάφη και τέλος την κινητοποίησή τους. Τα εδάφη στην ακόρεστη ζώνη παρουσιάζουν φυσική ετερογένεια ή είναι δομημένα ετερογενώς. Για παράδειγμα, οι μακροπόροι προωθούν την επιλεκτική ροή, η οποία έχει την δυνατότητα να αυξάνει την κινητοποίηση των κολλοειδών και να μειώνει την εναπόθεσή τους. Η στρωματοποίηση των εδαφών συχνά εμποδίζει την κίνηση των κολλοειδών μέσω της ενισχυμένης εναπόθεσης των κολλοειδών (DeNovio et al., 2004).

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της ακόρεστης ζώνης από αυτά που αναφέρθηκαν είναι η ύπαρξη διεπιφάνειας αέρα – νερού, όμως ελάχιστες είναι οι μελέτες που έχουν γίνει για την διερεύνηση του ρόλου της στη μεταφορά των κολλοειδών. (Goldenberg et al., 1998; Wan and Wilson, 1994a; Wan et al., 1994). Τα κολλοειδή μπορούν να προσροφηθούν εκλεκτικά στη διεπιφάνεια αέρα - νερού από τριχοειδείς δυνάμεις οι οποίες επικρατούν έναντι άλλων δυνάμεων, όπως δυνάμεις της βαρύτητας. Συνεπώς, η μεταφορά των σωματιδίων μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά από τη παρουσία της διεπιφάνειας αέρα –νερού καθώς αυτή δρα ως θέση ισχυρής προσρόφησης. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η προσρόφηση των σωματιδίων αυξάνει όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος (Corapcioglu and Choi, 1996).

3.6. Συγκράτηση (retention) κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα

Υπό ακόρεστες συνθήκες, κολλοειδή είναι πιθανόν να συγκρατηθούν στη διεπιφάνεια αέρα-νερού (AWI), στερεού-νερού, (SWI) καθώς επίσης και σε σημεία επαφής των κόκκων του πορώδους μέσου που έχουν σφηνοειδές σχήμα. Τα κολλοειδή παρεμποδίζονται επίσης στη διεπιφάνεια αέρα-νερού και στις τριεπιφάνειες αέρα-νερού-στερεού. Στο ακόλουθο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται οι πιθανές θέσεις συγκράτησης κολλοειδών σωματιδίων.



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση των δυνατών θέσεων συγκράτησης κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα: (1) διεπιφάνεια στερεού-αέρα (2) σημεία επαφής κόκκων, (3) διεπιφάνεια αέρα-νερού και, (4) χώρος συνύπαρξης τριών φάσεων (αέρια – υγρή – στερεά)

Οι μηχανισμοί της συγκράτησης των κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα περιλαμβάνουν:

- τη ρόφηση (διεργασίες προσρόφησης / εκρόφησης) στις διεπιφάνειες στερεού-νερού (Ryan and Elimelech, 1996; Schijven and Hassanizadeh, 2000) ή/και στις διεπιφάνειες αέρα-νερού (Wan and Wilson, 1994a),
- τη παρεμποδιζόμενη συγκράτηση (Mc Dowell-Boyer et al., 1986; Bradford et al., 2002, 2003) και τη

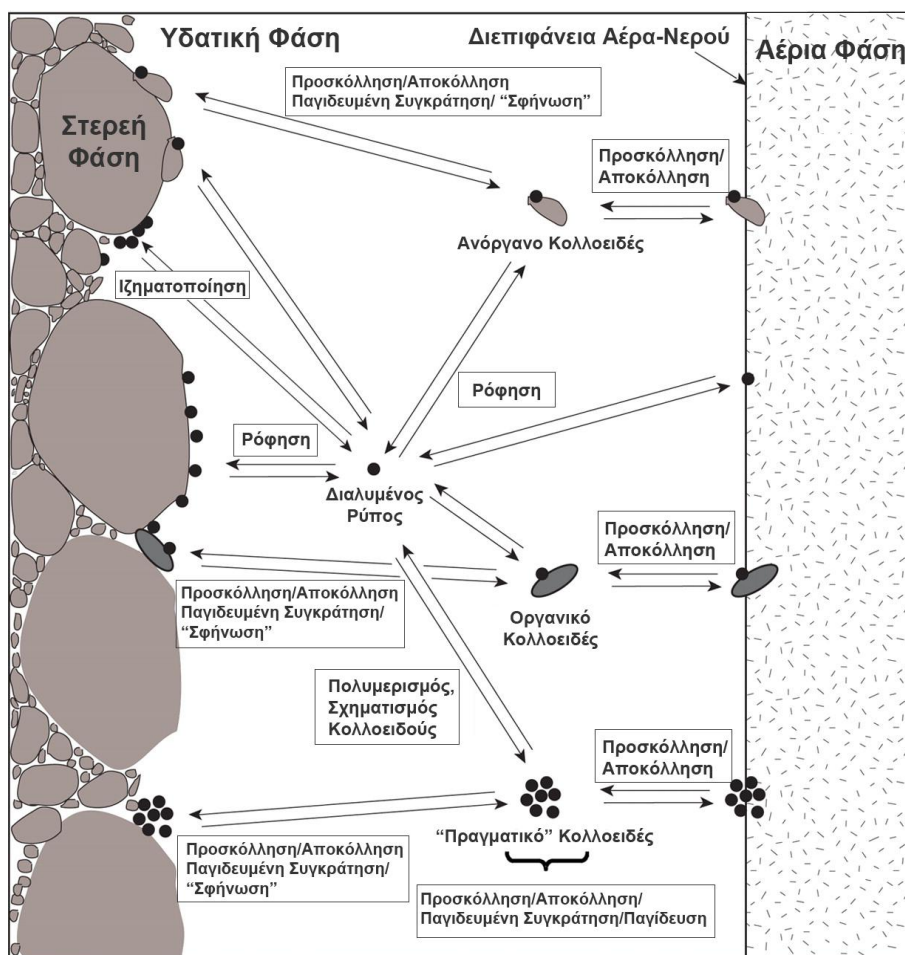
- παρεμποδιζόμενη συγκράτηση σε φιλμ νερού (film straining) (Wan and Tokunaga, 1997; Saiers and Lenhart, 2003a).

Ειδικότερα, η προσρόφηση σε διεπιφάνειες στερεού - νερού περιλαμβάνει σύγκρουση των κολλοειδών με τις επιφάνειες των κόκκων και την προσρόφηση τους από αυτές. Η προσρόφηση επομένως εξαρτάται από τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά τόσο των κολλοειδών όσο και των στερεών επιφανειών, καθώς επίσης και από τη χημεία του διαλύματος (Ryan and Elimelech, 1996; Walker et al., 2004). Η διεπιφάνεια αέρα-νερού που είναι παρούσα σε ακόρεστα πορώδη μέσα θεωρείται ότι λειτουργεί ως συλλέκτης για τα κολλοειδή σωματίδια με μη αντιστρεπτό τρόπο. Σε αυτή τη περίπτωση, τα σωματίδια συγκρατούνται είτε από τριχοειδείς είτε από ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Wan and Wilson, 1994b; Schafer et al., 1998). Η προσρόφηση των κολλοειδών στις διεπιφάνειες αέρα-νερού εξαρτάται από το pH, την ιοντική ισχύ και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας των κολλοειδών (DeNovio et al., 2004; Torkezaban et al., 2006b). Επίσης, όπως αναφέρουν οι Wan και Tokunaga μόνο θετικά φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια προσκολλούνται στις διεπιφάνειες αέρα-νερού, ενώ στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Christ et.al (2004,2005) όπου έδειξαν ότι σε τρισδιάστατο πορώδες μέσο μόνο αρνητικά φορτισμένα, υδρόφιλα κολλοειδή δεν προσκολλήθηκαν στη διεπιφάνεια αέρα- νερού.

Ο μηχανισμός της παγιδευμένης συγκράτησης περιλαμβάνει τη συγκράτηση (retention) των κολλοειδών σε περιοχές μικρότερες από το χώρο των πόρων (McDowell-Boyer et al.1986; Cushing and Lawler 1998; Bradford et al., 2002,2003,2006a), όπως αυτές που διαμορφώνονται κοντά σε σημεία επαφής κόκκων. Η συγκράτηση των κολλοειδών κοντά σε σημεία επαφής κόκκων αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως wedging (σφήνωση/σφήνωμα) (Herzig et al.1970; Johnson et al, 2007). Στις μικρότερες περιοχές των πόρων η ταχύτητα του νερού είναι πολύ χαμηλή και αυτές οι περιοχές μπορούν να θεωρηθούν ως ζώνες σχετικά στάσιμης ροής (relatively flow stagnation). Παγιδευμένη συγκράτηση μπορεί επίσης να προκύψει σε «λαιμούς» πόρων που είναι πολύ μικροί για να επιτρέψουν τη διέλευση πολλαπλών κολλοειδών, διεργασία που αναφέρεται συχνά ως «σύζευξη» (bridging) (Ramachandran and Fogler, 1999). Βασικό κριτήριο για την παγιδευμένη συγκράτηση των κολλοειδών αποτελεί η συνάρτηση του λόγου του κολλοειδούς ως προς τις διαστάσεις του συλλέκτη (d_p/d_g) και της κατανομής του μεγέθους των πόρων του πορώδους μέσου.

Οι Herzig et al. (1970) υπολόγισαν ότι όταν ο λόγος d_p/d_g υπερβαίνει τη τιμή 0.05 ο μηχανισμός της παγιδευμένης συγκράτησης συνεισφέρει σημαντικά στη συγκράτηση των κολλοειδών στο πορώδες μέσο. Πρόσφατα, αρκετοί ερευνητές υποστήριξαν ότι το θεωρητικό κριτήριο των Herzig et al. (1970) υποτιμά την συνεισφορά της παγιδευμένης συγκράτησης στη συγκράτηση των κολλοειδών και ότι η παγιδευμένη συγκράτηση μπορεί να συμβεί για τιμές του λόγου d_p/d_g έως και 0.002 (Bradford et al., 2002, 2003; Li et al., 2004).

Ο μηχανισμός της παγιδευμένης συγκράτησης σε ακόρεστα πορώδη μέσα δεν έχει μελετηθεί εκτενώς (Giargula et al., 2007) και ενδέχεται η παγιδευμένη συγκράτηση των κολλοειδών να είναι πιο σημαντική στα ακόρεστα πορώδη μέσα από ότι στα κορεσμένα, επειδή οι τριχοειδείς δυνάμεις περιορίζουν τη ροή του νερού μέσα σε περιοχές που έχουν μικρότερους πόρους. Επίσης, τα ακόρεστα πορώδη μέσα περιέχουν επιφάνειες συνύπαρξης των τριών φάσεων (στερεού – νερού – αέρα) στην τομή των διεπιφανειών στερεού- νερού και αέρα- νερού. Αυτές οι τριπλές επιφάνειες και τα σημεία επαφής κόκκων παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με βασικότερη το γεγονός ότι αποτελούν ζώνες χαμηλής ταχύτητας. Οι Torkezaban et al. (2008) θεώρησαν τις τριπλές επιφάνειες ως μια επιπρόσθετη μορφή παρεμποδιζόμενης συγκράτησης. Επιπλέον, ο βαθμός ευαισθησίας της παγιδευμένης συγκράτησης υπό ακόρεστες συνθήκες σε αλλαγές των χημικών ιδιοτήτων του συστήματος (υδατική φάση, κολλοειδή και συλλέκτες) τελούν επίσης υπό διερεύνηση.



Σχήμα 3:8 Τύχη κα μεταφορά κολλοειδών στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους

Εκτός από το μηχανισμό της παγιδευμένης συγκράτησης, υπάρχει και ο μηχανισμός της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης με δημιουργία στρώματος (film straining), που επίσης χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση με δημιουργία στρώματος είναι η απομάκρυνση των κολλοειδών σε μερικώς κορεσμένα πορώδη μέσα που συμβαίνει ως αποτέλεσμα των φυσικών περιορισμών στη μεταφορά κολλοειδών σε φιλμ-στρώμα νερού, το πάχος του οποίου είναι μικρότερο από τη διάμετρο των κολλοειδών (Torkzaban et al., 2008). Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί συγκράτησης κολλοειδών

3.7 Επίδραση ιοντικής ισχύος στη μεταφορά των κολλοειδών σε πορώδη μέσα.

Η ιοντική ισχύς είναι ένα μέτρο της συγκέντρωσης των αλάτων στην υδατική φάση που επηρεάζει τη συμπεριφορά των κολλοειδών με διάφορους τρόπους: Καταρχήν ασκεί ισχυρή επίδραση μαζί με τη κατάσταση σθένους των διαλυμένων ιόντων, στο επιφανειακό φορτίο των κολλοειδών. Αύξηση της ιοντικής ισχύος τείνει να προκαλεί την κατάρριψη του διπλού ηλεκτροστατικού στρώματος, το οποίο είναι ένα ηλεκτροστατικό περίβλημα γύρω από το κολλοειδές και οποίο παρέχει απωστικές δυνάμεις στα κολλοειδή ή στα υλικά της στερεάς μήτρας με όμοιο φορτίο. Με την κατάρριψη του διπλού στρώματος αναμένονται μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ κολλοειδών ή μεταξύ κολλοειδών και στερεάς μήτρας. Ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ κολλοειδών οδηγούν στην συσσωμάτωση των κολλοειδών, με αποτέλεσμα τα κολλοειδή να καθιζάνουν στο αιώρημα (suspension) πιο γρήγορα. Τα κολλοειδή που καθιζάνουν έχουν μεγαλύτερη αποτελεσματική διάμετρο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τάση διήθησης τους καθώς κινούνται στο πορώδες μέσο. Ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις κολλοειδών και στερεάς μήτρας οδηγούν σε αυξημένη πιθανότητα συγκράτησης των κολλοειδών στη στερεά μήτρα. Τα κολλοειδή συγκρατούνται στη στερεά μήτρα με διάφορους μηχανισμούς (Tien 1989). Οι μηχανισμοί συγκράτησης διακρίνονται σε φυσικές διεργασίες και σε ηλεκτροστατική έλξη. Η ηλεκτροστατική έλξη αφορά την συγκράτηση κινούμενων κολλοειδών που είναι αντίθετα φορτισμένα. Η φυσικές διεργασίες αφορούν την συγκράτηση κινούμενων κολλοειδών μέσω μηχανισμού της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης, της καθίζησης και της κίνησης Brown (Gamerding and Kaplan, 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

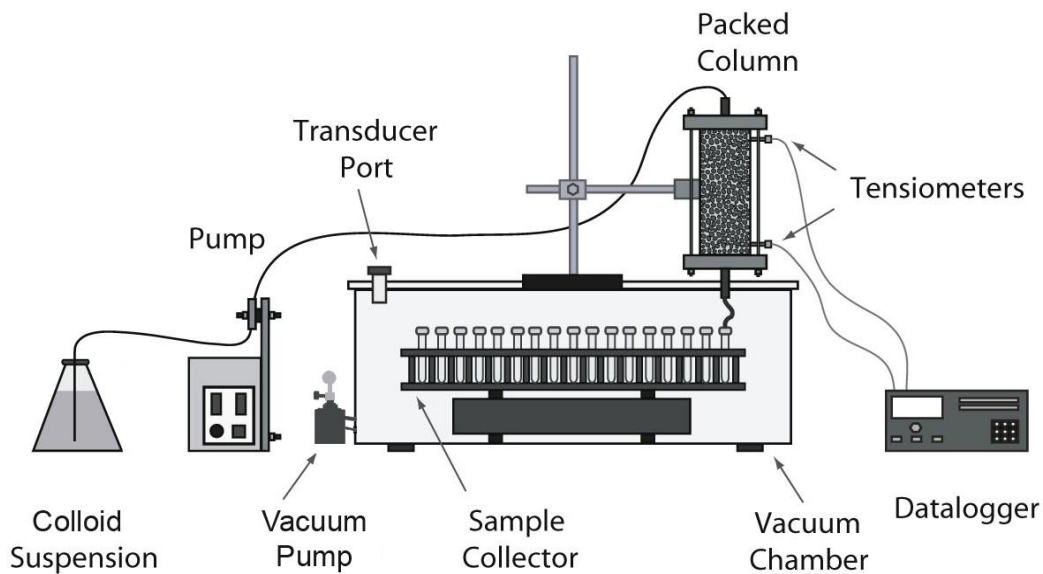
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

4.1 Πειραματική διάταξη

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μεταφοράς των κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Τα πειράματα μεταφοράς πραγματοποιήθηκαν κάτω από μειωμένα επίπεδα κορεσμού σε νερό.

Η πειραματική διαταξη (Soil Measurement Systems, Tucson, AZ) που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει

1. το δοχείο κενού,
2. το συλλέκτη δειγμάτων, ο οποίος βρίσκεται μέσα στο δοχείο κενού,
3. τη στήλη εδάφους, η οποία προσαρμόζεται πάνω στο δοχείο κενού με τη χαμηλότερη έξοδό της να συνδέεται σε ειδική υποδοχή που φέρει το δοχείο κενού,
4. την αντλία συριγγών με την οποία εισάγεται το διάλυμα των κολλοειδών στη στήλη εδάφους,
5. δύο μετρητές πίεσης (tensiometers) που είναι τοποθετημένοι στο ανώτερο και στο χαμηλότερο όριο της στήλης,
6. τον καταχωρητή δεδομένων (Campbell Scientific Inc., Logan, UT) ο οποίος καταγράφει τις τιμές περιεκτικότητας υγρασίας (θ_w) που λαμβάνονται από τους μετρητές πίεσης και,
7. την αντλία κενού.



Σχήμα 4.1 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για τη μελέτη της μεταφοράς πειραμάτων υπό ακόρεστες συνθήκες (τροποποιημένο σχήμα)

Υγρά δείγματα συλλέγονταν σε ίσα χρονικά διαστήματα από την εκροή της στήλης σε μικρές ποσότητες με τον αυτόματο συλλέκτη δειγμάτων. Η πίεση μέσα στο δοχείο ελεγχόταν από μια αντλία κενού, η οποία έφερε ρυθμιστή πίεσης, ενώ η τιμή της μετρούσαν από μετρητή πίεσης χειρός.

Σε κάθε πείραμα η προπλυμένη ξηρή άμμος τοποθετήθηκε στη στήλη από πλέξιγκλας. Διάφοροι όγκοι πόρων (pore volumes) διαλύματος ηλεκτρολύτη περνούσαν διαμέσου της στήλης με παροχή 1 mL/min από κάτω προς τα πάνω για την αποφυγή των αεροφυσαλίδων. Το πορώδες και το φαινομενικό ειδικό βάρος κάθε στήλης προσδιορίστηκαν με τη διαφορά βάρους πριν και μετά από τον πλήρη κορεσμό της στήλης με διάλυμα ηλεκτρολύτη. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των κολλοειδών μετρούσανταν κάθε φορά πριν την έναρξη του πειράματος. Το διάλυμα των κολλοειδών εισαγόταν από το πάνω μέρος της στήλης ενώ το εκρέων υδρό συλλεγόταν από το κάτω μέρος της στήλης.

Ο βαθμός κορεσμού σε νερό για κάθε ακόρεστη στήλη προσδιοριζόταν με μέτρηση της περιεκτικότητας υγρασίας μετά από κάθε πείραμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι ίση με τη μάζα του νερού που διατηρείται στη στήλη διαιρεμένη με το συνολικό εσωτερικό όγκο της στήλης (η αρχική περιεκτικότητα σε υγρασία είναι θεωρείται ίση με το πορώδες).

4.2. Περιγραφή Πειραματικής Διάταξης

Η πειραματική διάταξη (Εικόνα 4.1) που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα μεταφοράς κολλοειδών υπό ακόρεστες συνθήκες όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αποτελείται από επτά επιμέρους κομμάτια. Πριν από κάθε πείραμα η διάταξη συναρμολογούνται από την αρχή ενώ στο τέλος του αποσυναρμολογούνται για να καθαριστούν τα επιμέρους κομμάτια της. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά τα επιμέρους τμήματα τις διάταξης.

Βασικό τμήμα της διάταξης είναι το δοχείο κενού (Εικόνα 4.2), το οποίο είναι κατασκευασμένο από χάλυβα και φέρει παχιά, διαφανή πλαστική κάλυψη. Έχει εσωτερική διάμετρο 45,7 cm και εξωτερική διάμετρο 26,7 cm. Διαθέτει δύο εξόδους, μια έξοδο για να συνδέεται με την αντλία κενού και άλλη μία για να συνδέεται με το καλώδιο παροχής ηλεκτρικού ρεύματος του συλλέκτη δειγμάτων. Το διαφανές πλαστικό κάλυμμα φέρει ειδική υποδοχή στην οποία προσαρμόζεται η κάτω έξοδος της στήλης εδάφους. Η υποδοχή αυτή τοποθετείται ακριβώς πάνω από τον δοκιμαστικό σωλήνα που πρόκειται να γεμιστεί. Το πλαστικό κάλυμμα φέρει και δεύτερη υποδοχή προκειμένου το κενό μέσα στο θάλαμο να μπορεί να ελεγχθεί με έναν φορητό μετρητή πίεσης.



Εικόνα 4.1 Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης για τη μελέτη της μεταφοράς πειραμάτων υπό ακόρεστες συνθήκες.

Μέσα στο δοχείο κενού τοποθετείται ο συλλέκτης δειγμάτων, που απαιτείται για πειράματα διήθησης σε ακόρεστη στήλη. Ο συλλέκτης κλάσματος (Εικόνα 4.3), που χρησιμοποιήθηκε είναι ο Retriever 500, κατασκευασμένος από την Teledyne Technologies Inc. (Thousand Oaks, CA), οι διαστάσεις του οποίου είναι τέτοιες ώστε να προσαρμόζεται εύκολα στο θάλαμο κενού.



Εικόνα 4.2: Δοχείο κενού

Διαθέτει υποδοχές για δοκιμαστικούς σωλήνες διαμέτρου 10-18mm. Ο συλλέκτης δειγμάτων μπορεί να φέρει μέχρι 100 δοκιμαστικούς σωλήνες και διαθέτει μετακινούμενη με γραμμική κίνηση. Στα πειράματα που διεξήχθησαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 68 δοκιμαστικοί σωλήνες διαμέτρου 13mm.

Ο συλλέκτης δειγμάτων φέρει στο μπροστινό μέρος πίνακα με κουμπιά ρύθμισης (Εικόνα 4.3). Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος προηγείται η ρύθμιση της λειτουργίας του συλλέκτη δειγμάτων, ακολουθώντας τα εξής βήματα:

1. Τοποθετούμε τον διακόπτη ON-OFF στη θέση ON. Η οθόνη της συσκευής θα ανάψει καθώς και το φως δίπλα στην ένδειξη STOP. Αν είναι αναμμένο το φως στην ένδειξη RUN πατάμε το κουμπί RUN/STOP μία φορά.
2. Στη θέση DISPLAY επιλέγουμε UNITS IN TUBE.
3. Στη θέση MODE, πατάμε το κουμπί MODE για να επιλέξουμε τη χρονική μονάδα λειτουργίας της συσκευής (min, sec, 0.1 min. Drop, external)
4. Με τα κουμπιά UP-DOWN επιλέγουμε το επιθυμητό χρονικό διάστημα. Η βάση τοποθέτησης δοκιμαστικών σωληνών αλλάζει θέση όταν συμπληρωθεί το χρονικό διάστημα συλλογής δείγματος.
5. Πατώντας το κουμπί RUN-STOP, το πράσινο φως στην θέση RUN θα ανάψει και ξεκινήσει η οθόνη του χρόνου να μετράει τον χρόνο ξεκινώντας από το 0.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν η βάση τοποθέτησης δοκιμαστικών σωληνών άλλαζε θέση κάθε 2 λεπτά.



Εικόνα 4.3: Συλλέκτης Δειγμάτων

Αφού έχει τοποθετηθεί ο συλλέκτης δειγμάτων στο δοχείο κενού, το καπάκι του δοχείου κενού ασφαρίζεται με 5 ανοξειδωτες βίδες. Η στήλη εδάφους (Εικόνα 4.4) τοποθετείται πάνω στην πλάκα κάλυψης του δοχείου με την κάτω έξοδο της προσαρμοσμένη πλήρως στην ειδικά διαμορφωμένη κωνική τρύπα. Στη συνέχεια εφαρμόζεται στο ανώτερο τμήμα της στήλης το σωληνάκι εισαγωγής του διαλύματος των κολλοειδών και αμέσως μετά εφαρμόζεται κενό στο θάλαμο.

Ο συλλέκτης δειγμάτων τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε τα διηθήματα της στήλης να πέφτουν κατευθείαν στο δοκιμαστικό σωλήνα που πρέπει να γεμιστεί. Η στήλη και το δοχείο κενού σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε η απόσταση μεταξύ της στήλης και του δοκιμαστικού σωλήνα να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρή, με αποτέλεσμα την ελάχιστη μίξη του των διηθημάτων από τη στιγμή που αφήνουν τη στήλη και εισάγονται στο δοκιμαστικό σωλήνα.

Η στήλη εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι κατασκευασμένη από πλεξιγκλάς, έχει μήκος 15,2 cm και εξωτερική διάμετρο 5,1cm. Αποτελείται από έναν κυλινδρικό σωλήνα, ο οποίος συγκρατεί το εδαφικό υλικό, και δύο αποσπώμενα σύνθετα κυλινδρικά καπάκια, καθένα από τα οποία τοποθετείται στα δύο άκρα του σωλήνα. Ο σωλήνας και τα δύο κυλινδρικά καπάκια συγκρατούνται με τρεις μεταλλικές ράβδους.



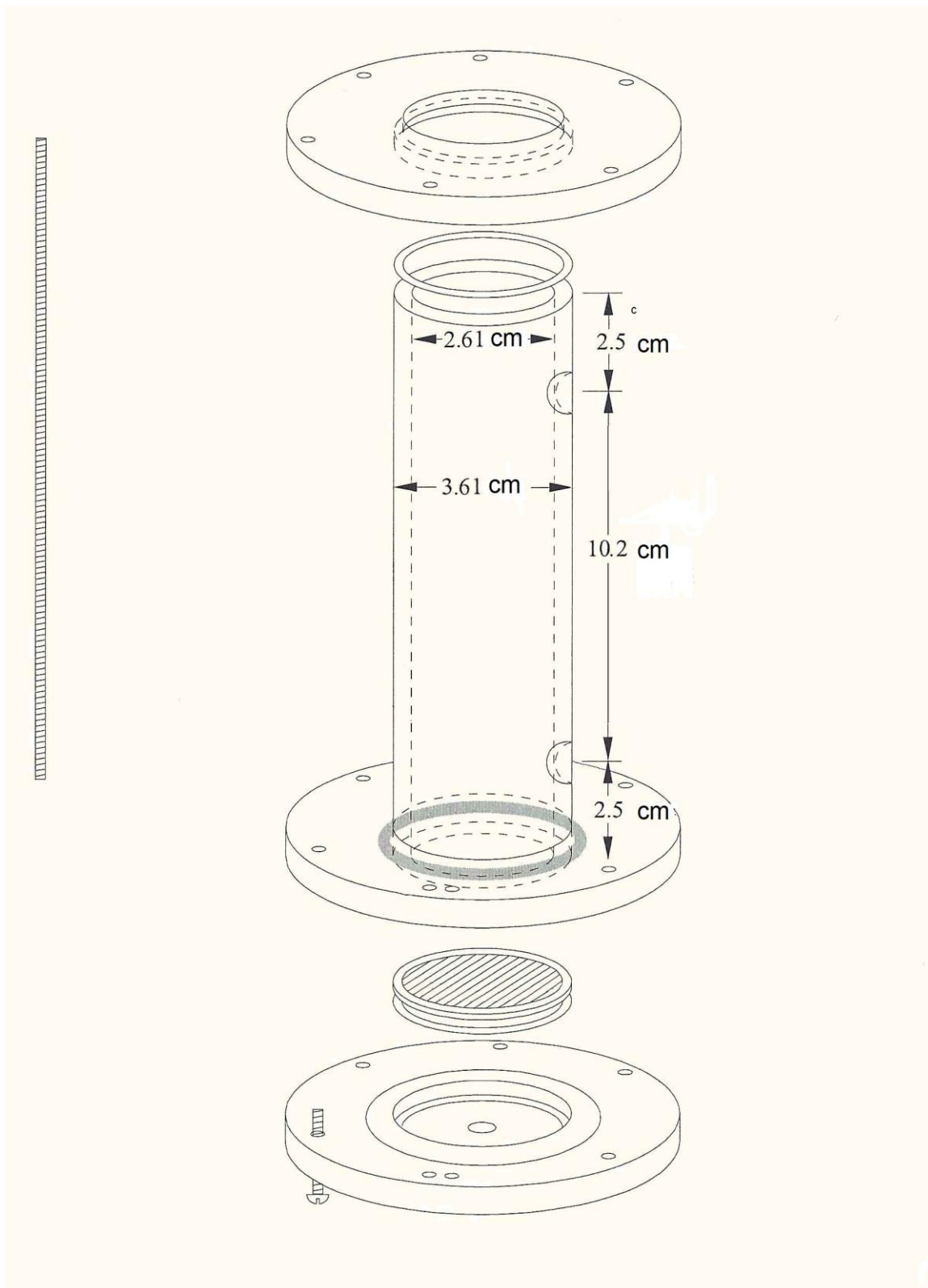
Εικόνα 4.4: Στήλη Εδάφους

Κάθε κυλινδρικό καπάκι αποτελείται από δύο επιμέρους κυλινδρικές πλάκες την εξωτερική και την εσωτερική (Εικόνα 4.5 α, β), οι οποίες συγκρατούν ανάμεσα τους μία διηθητική μεμβράνη και ένα κυλινδρικό διάτρητο δίσκο στήριξης από αλουμίνιο.

Για να επιτευχθεί το αεροστεγές κλείσιμο της στήλης τοποθετείται πάνω στην μεμβράνη φίλτρων ένα λάστιχο από καουτσούκ. Τέλος οι δύο πλάκες κάθε καπακιού συνδέονται μεταξύ τους με δύο βίδες ανοξείδωτου χάλυβα

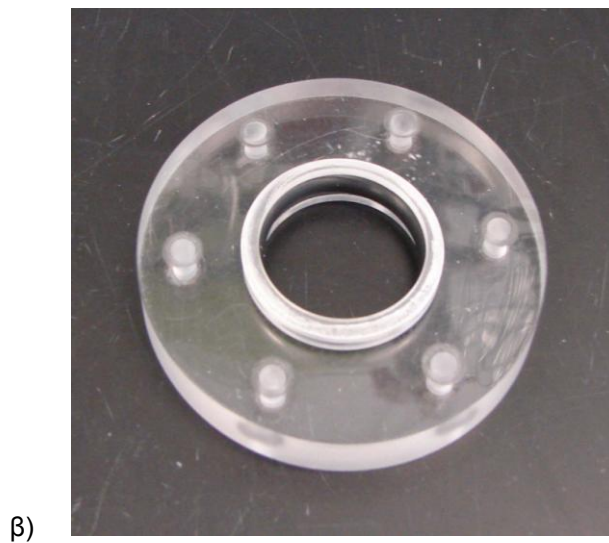
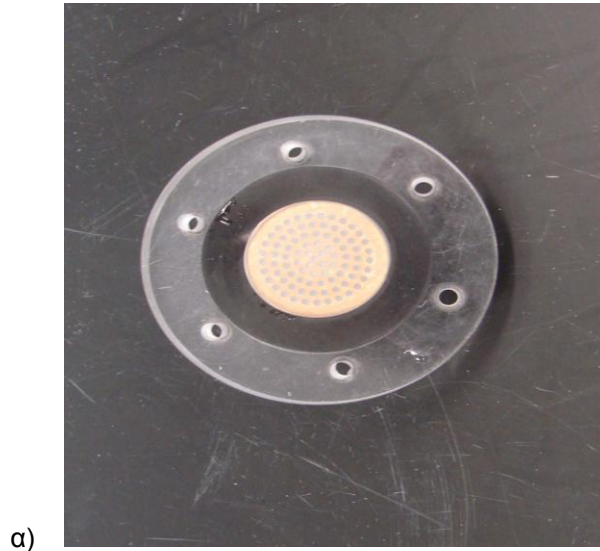
Είναι καταλληλότερο, πριν από κάθε πείραμα, να συναρμολογηθεί το σύνθετο κάτω καπάκι της στήλης με τον κεντρικό σωλήνα με την βοήθεια των ράβδων, καθώς επίσης να είναι τοποθετημένη η κάτω πλάκα του πάνω κυλινδρικού καπακιού. Αφού η στήλη γεμιστεί με ξηρή άμμο (πληρωτικό υλικό), προσαρμόζεται στην πάνω πλάκα του πάνω κυλινδρικού καπακιού.

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται σχηματικά η συνδεσμολογία της στήλης εδάφους. Σε κάθε πείραμα η στήλη εδάφους συναρμολογείται και μετά το πέρας αποσυναρμολογείται πλήρως.



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση στήλης εδάφους

Οι διηθητικές μεμβράνες-που χρησιμοποιήθηκαν είχαν νάυλον πλέγμα με πίεση ζέσεως 30 cm H₂O και μεμβράνες-φίλτρα με πίεση ζέσεως 600 to 700 cm H₂O, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε στήλες εδάφους, κυρίως κάτω από ακόρεστες συνθήκες. Το μέγεθος των πόρων είναι γενικά πολύ μικρό για τα περισσότερα κολλοειδή να το διαπεράσουν. Το υλικό τους είναι υδρόφιλο.



Εικόνα 4.5 α) Εξωτερική κυλινδρική πλάκα με τοποθετημένο το διάτρητο δίσκο αλουμινίου, τη μεμβράνη και το λάστιχο από καοτσούκ, β) εσωτερική κυλινδρική πλάκα

Η πίεση μέσα στο δοχείο ελέγχεται από μια αντλία κενού, η οποία φέρει ρυθμιστή πίεσης (Εικόνα 4.6) ενώ η τιμή της ελέγχεται από φορητό μετρητή πίεσης (Εικόνα 4.7) που συνδέεται στην υποδοχή πάνω στο καπάκι του δοχείου κενού.

Ο ρυθμιστής κενού διαθέτει δύο εξόδους, η μία συνδέεται στην αντλία κενού και η άλλη συνδέεται στο δοχείο κενού του οποίου θέλουμε να διατηρήσουμε την αρνητική πίεση σταθερή. Στρέφοντας το κουμπί ελέγχου του ρυθμιστή μπορούμε να προσαρμόσουμε το κενό. Η επιθυμητή αρνητική πίεση στα πειράματα ροής και μεταφοράς ρύπων είναι μεταξύ των τιμών 0 και -0.5 bar (ή -7.5psi ή -50kPa). Στα πειράματα που διεξήχθησαν η πίεση που εφαρμόστηκε μεταβαλλόταν ανάλογα με το βαθμό κορεσμού που θέλαμε να επιτύχουμε.



Εικόνα 4.6: Αντλία κενού , η οποία φέρει ρυθμιστή πίεσης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η στήλη εδάφους φέρει δύο υποδοχές μία κοντά στο πάνω άκρο της και μία κοντά στο κάτω άκρο της στις οποίες προσαρμόζονται οι μετρητές πίεσης. Με τους μετρητές πίεσης μετράμε το δυναμικό της πίεσης σε εδαφικό πληρωτικό υλικό. Το δυναμικό πίεσης είναι η δύναμη με την οποία το νερό συγκρατείται στο έδαφος. Σε ακόρεστα εδάφη στα οποία ο κενός χώρος καταλαμβάνεται τόσο από νερό όσο και από αέρα, το δυναμικό πίεσης είναι πάντα αρνητικό. Το δυναμικό πίεσης εκφράζεται σε bar (bar), centibar (cbar), millibar (mbar), cm πίεσης νερού, kPa.

Στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη χρησιμοποιήθηκαν μετρητές πίεσης με μετασχηματιστή (Εικόνα 4.7β). Τα πιεσόμετρα με μετασχηματιστή πίεσης έχουν διαφανή πλαστικό σωλήνα με τάπα

στο πάνω μέρος καθώς επίσης και ένα ταυ κοντά στο πάνω μέρος ακριβώς κάτω από τη διαφανή πλαστική σωλήνωση (Εικόνα 4.7α).



Εικόνα 4.7.α. Μετρητής πίεσης β. Μετρητής πίεσηςμε μετασχηματιστή.

Οι μετασχηματιστές είναι συνδεδεμένοι με έναν καταχωρητή δεδομένων ο οποίος καταγράφει τις μεταβολές της πίεσης με το χρόνο. Στα πειράματα μας χρησιμοποιήθηκε ο καταχωρητής της Campbell Scientific Co, ο οποίος συνδέεται μέσω καλωδίου USB σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8: Καταγραφέας Δεδομένων

Με τον φορητό μετρητή πίεσης που συνδέεται στο καπάκι του δοχείου κενού, είναι δυνατόν να διαβαστούν γρήγορα και εύκολα τιμές πίεσης με ευαισθησία 1hPa (1 mbar), καθώς επίσης μπορούμε και να αποθηκεύσουμε τις τιμές των μετρήσεων. Λειτουργεί με μπαταρίες και διαθέτει ψηφιακή απεικόνιση των μετρήσεων.



Εικόνα 4.9: Πιεσόμετρο χειρός για την μέτρηση της πίεσης στο δοχείο κενού

Το διάλυμα των κολλοειδών εισάγεται στη στήλη μέσω της αντλίας συριγγών (Εικόνα 4.10). Η αντλία συριγγών (Soil Measurement Systems, Tucson, AZ) έχει σχεδιαστεί για να διατηρεί σταθερούς ρυθμούς ροής για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι σταθεροί ρυθμοί ροής λαμβάνονται με περιοδική άντληση. Στα πειράματα που διεξήχθησαν επιλέχθηκε χρονικό διάστημα των 20 δευτερολέπτων.



Εικόνα 4.10: Αντλία συριγγών

Η αντλία συριγγών φέρει στο μπροστά της μέρος πίνακα με κουμπιά ρύθμισης. (Εικόνα 4.11) Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος προηγείται ρύθμιση του συλλέκτη δειγμάτων της αντλίας συριγγών, ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- 1 Πάντα θέτουμε το πρώτο αριστερό κουμπί του πίνακα ρύθμισης του χρόνου στη λειτουργία C πιέζοντας τον τροχίσκο πάνω ή κάτω.
- 2 Ρυθμίζουμε την επιθυμητή μονάδα χρόνου με τα τελευταία κουμπιά που βρίσκεται στα δεξιά του πίνακα ρύθμισης του χρόνου. Είναι διαθέσιμες επτά μονάδες χρόνου (0,1S, S, 0.1M, M, 0.1H, ή 10H) όπως φαίνεται στο δεξί παράθυρο επίδειξης.
- 3 Το επιθυμητό χρονικό διάστημα της αντλίας τίθεται με την ενεργοποίηση των τριών κουμπιών στη μέση του κεντρικού πίνακα επιλογών. Το εύρος είναι από 1 έως 999 για κάθε μονάδα χρόνου.



Εικόνα 4.11: Αντλία συριγγών- Οθόνη ρύθμισης

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η χρονική μπάρα πάνω από τον πίνακα ρύθμισης του χρόνου δείχνει τον κατά προσέγγιση χρόνο (%) πριν από την έναρξη του επόμενου κύκλου της αντλίας. και ότι συνεχής άντληση επιτυγχάνεται με την επιλογή ενός χρονικού διαστήματος 1 δευτερολέπτου (C001 S). Τέλος, ένας κύκλος της αντλίας μπορεί να ενεργοποιηθεί χειρονακτικά στιγμιαία πιέζοντας το κουμπί του επονομαζόμενου κύκλου (cycle).

Ο ρυθμός άντλησης της αντλίας συριγγών ελέγχεται με τέσσερις τρόπους:

1. Με αλλαγή του χρονικού διαστήματος μεταξύ των παλμών της αντλίας (βλ. παραπάνω).
2. Με αλλαγή των μηκών κτυπήματος. Αυτό γίνεται ως εξής: Αφαιρούμε το κάλυμμα από την αντλία. Ξεβιδώνουμε τις βίδες κρατώντας τη μπάρα μεταξύ του δίσκου κίνησης και του οδηγού συριγγών. Στερεώνουμε άλλη βίδα σε μια από τις τέσσερις τρύπες που παρέχονται για τα κτυπήματα της αντλίας 2,1.5,1.0, και 0,5 ml. αντίστοιχα, ανά κτύπημα με σύριγγες 2 ml. Με την αφαίρεση των δύο (2) βιδών στο δίσκο οδηγό, χρησιμοποιώντας ένα δεύτερο γαλλικό κλειδί, ο εξωτερικός δίσκος οδηγός μπορεί να περιστραφεί σε σχέση με τον εσωτερικό δίσκο οδηγό. Με τον κατάλληλο προσδιορισμό θέσης του εξωτερικού δίσκου οδηγού σε σχέση με τον εσωτερικό δίσκο οδηγό, ο δύτης συριγγών είναι πάντα πιο κοντά στη βάση συριγγών στη θέση μη αντλίας, και η σύριγγα είναι κενή μεταξύ των κτυπημάτων.
3. Με αλλαγή των διαμέτρων συριγγών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σύριγγες με διαφορετικές διαμέτρους.
4. Με χρησιμοποίηση συριγγών με διάφορους συνδυασμούς. Παραδείγματος χάριν, χρησιμοποιώντας και τις δέκα σύριγγες στο ρευστό της αντλίας αντί μιας σύριγγας, δίνει 10 φορές αύξηση στο ρυθμό ροής.

Η αντλία μπορεί να τοποθετηθεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι σύριγγες να κοιτάζουν προς τα πάνω, επιτρέποντας στον αέρα να φύγει από τις σύριγγες.

4.3. Υλικά και μέθοδοι

4.3.1. Ιχνηθέτης - Ανάλυση χλωρίου

Το χλώριο, υπό μορφή χλωριούχου καλίου, επιλέχτηκε ως μη-αντιδρών ιχνηθέτης για τα πειράματα μεταφοράς σε στήλες. Το διάλυμα μη αντιδρώντα ιχνηθέτη παρασκευάστηκε με 0,01 mM KCl σε υπερκαθαρό νερό με ειδική αγωγιμότητα 17,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ με Milli-Q UV σύστημα καθαρισμού νερού (Millipore Corp, Massachusetts) που περιέχει ένα φίλτρο με 0,22 μm μέγεθος πόρων και αποστείρωση UV. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αλκαλικά αλογόνα είναι τα πιο συνηθέστερα χρησιμοποιημένα άλατα για παρακολούθηση των ρευστών του υπεδάφους που αποδίδεται στην ελάχιστη επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος (Chrysikopoulos, 1993). Όλα τα δείγματα εκροής για το χλώριο συλλέχθηκαν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες. Οι συγκεντρώσεις χλωρίου μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (ICS- 1500, Dionex Corp, Sunnyvale, CA).

4.3.2. Διάλυμα ηλεκτρολύτη

Χημικό αντιδραστήριο (reagent grade) NaCl και υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία των διαλυμάτων ηλεκτρολύτων για τα πειράματα ιοντικής ισχύος εύρους 0.1 έως 50mM. Πριν από κάθε πείραμα παρασκευαζόταν φρέσκο διάλυμα ηλεκτρολύτη. Η μέση τιμή του pH των πειραμάτων ήταν περίπου 7.2. Για κάθε ιοντική ισχύ, 90ml του διαλύματος ηλεκτρολύτη αναμειγνύονταν με 10ml diluted αραιωμένου διαλύματος κολλοειδούς διασποράς για να ληφθούν 100ml κολλοειδούς διασποράς συγκέντρωσης της τάξης 10^8 κολλοειδών σωματιδίων ανά ml διαλύματος.

4.3.3. Προετοιμασία άμμου

Στα πειράματα στήλης που διεξήχθησαν χαλαζιακή άμμος σε διάφορα μεγέθη χρησιμοποιήθηκε ως πορώδες μέσο. Η άμμος παρελήφθησε από τον κατασκευαστή (Filcom Filterzand & Grind) κοσκινισμένη σε δύο μεγέθη: λεπτόκοκκη (coarse) 1-2 mm (No 16: 1.18-1.7 mm) και μεσαίου μεγέθους (medium) 0.8-1.25 mm (No 40: 0.425-0.600 mm). Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων προέκυψε από την ανάλυση sieve και οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστεί ο βαθμός ανομοιογένειας ($C_u=D_{60}/D_{10}$) για κάθε άμμο ($C_u=1.19$, 1.21 για την λεπτόκοκκη και την μεσαίου μεγέθους άμμο αντίστοιχα). Η χημική σύσταση της άμμου όπως δόθηκε από τον κατασκευαστή: 96.2 % SiO_2 , 0.15 % Na_2O , 0.11 % CaO , 0.02 % MgO , 1.75 % Al_2O_3 , 0.78 % K_2O , 0.06 % SO_3 and 0.46 % Fe_2O_3 , 0.03 % P_2O_5 , 0.02 % BaO , and 0.01% Mn_3O_4 . Ο συνολικός οργανικός άνθρακας (TOC) μετρήθηκε με τη μέθοδο Walkley-Black method (χημική οξείδωση του οργανικού κλάσματος) (Black, 1965). Πριν από κάθε πείραμα, η άμμος πλενόταν με 1 M νιτρικό οξύ HNO_3 (70%) για 3 ώρες έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι επιφανειακές προσμίξεις

(υδροξείδιο του σιδήρου και οργανικές προσμίξεις) οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν φυσικοχημική απόθεση των κολλοειδών, στη συνέχεια ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό, πλενόταν με 0.1 M NaOH για 3 ώρες και τέλος ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό ξανά. Στη συνέχεια η άμμος τοποθετούνταν σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C και αποθηκευόταν σε πλαστικά δοχεία μέχρι τη χρήση της στα πειράματα στήλης.

4.3.4. Κολλοειδή

Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα σωματίδια, σφαιρικά φθορίζοντα πολυμερή μικροσωματίδια (fluorescent polymer microspheres) (σε υγρή φάση), επειδή είναι εύκολο να μελετηθούν και έχουν καλά προδιορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικά μεγέθη κολλοειδών (0,075, 0,30 και 2,1 μm) (Duke Scientific Corporation, Paolo Alto, California). Το κύριο συστατικό των σωματιδίων είναι το πολυστυρόλιο, ενώ η συγκέντρωση στερεών του αρχικού διαλύματος κολλοειδών ήταν 1%. Η πυκνότητα των σωματιδίων είναι $1.05\text{gr}/\text{cm}^3$ και ο δείκτης διάθλασης 1.59. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα παρασκευάστηκαν με αραίωση των αρχικών διαλυμάτων σε διάλυμα NaCl της επιθυμητής ιοντικής ισχύος με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω.

5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Εισαγωγή

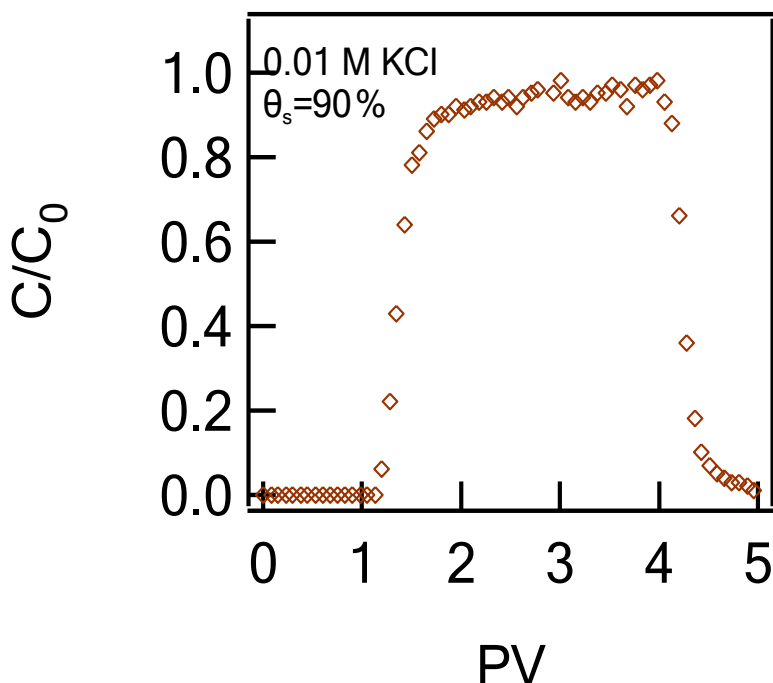
Στην παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθησαν πειράματα μεταφοράς κολλοειδών σε στήλη με πληρωτικό υλικό άμμο, κάτω από ακόρεστες συνθήκες. Αρχικά, εξετάστηκε η μεταφορά κολλοειδών σωματιδίων 3 μεγεθών :1) διαμέτρου 0.075 μm (πράσινα), 2) διαμέτρου 0.30 μm (κόκκινα) και διαμέτρου 2.1 μm , σε πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκη άμμο, προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος που διαδραματίζει το μέγεθος των κολλοειδών στη μεταφορά τους σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Στη συνέχεια, διενεργήθηκαν πειράματα μεταφοράς για τα ίδια μεγέθη κολλοειδών σε μεσόκοκκη άμμο, με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση του πληρωτικού υλικού στη μεταφορά τους σε ακόρεστες στήλες

Επιπλέον, μελετήθηκε ο ρόλος της ιοντικής ισχύος στη μεταφορά των κολλοειδών κατά τη κίνηση τους σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο. Εξετάστηκαν δύο μεγέθη κολλοειδών, διαμέτρου 0.075 μm και 0.30 μm , καθώς και δύο μεγέθη πληρωτικού υλικού (λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμος). Το εύρος της ιοντικής ισχύος ήταν 1 με 5mM για τα κολλοειδή διαμέτρου 0.075 μm και 1mM έως 1M για τα κολλοειδή διαμέτρου 0.30 μm . Τέλος, για τη μεταφορά κολλοειδούς σωματιδίου διαμέτρου 0.075 μm σε φιλόκοκκη άμμο και background solution NaCl ιοντικής ισχύος 5mM υπολογίστηκαν οι καμπύλες συνολικής αλληλεπίδρασης, προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα συσσωμάτωσης των κολλοειδών και προσκόλλησης τους στους κόκκους του πληρωτικού υλικού.

5.2 Πειράματα ιχνηθέτη

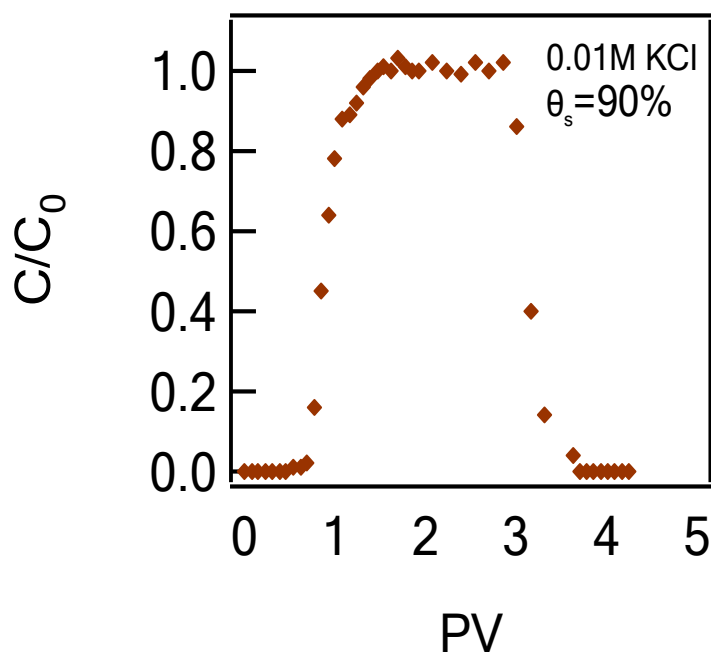
Με σκοπό να προσδιοριστούν οι υδραυλικές συνθήκες στήλης, πριν την εφαρμογή του διαλύματος των κολλοειδών διεξαγόταν πείραμα μεταφοράς ιχνηθέτη (Cl⁻). Πιο συγκεκριμένα, εισαγόταν στη στήλη ιχνηθέτης 0.01 M KCl με σταθερό ρυθμό παροχής 1,5 ml/min ενώ το background solution απιονισμένο νερό. Στο τέλος κάθε πειράματος υπολογιζόταν ο βαθμός κορεσμού, το πορώδες και ο όγκος των πόρων της στήλης. Στα πειράματα μεταφοράς κολλοειδών που ακολουθούσαν, αρχικά εφαρμοζόταν στη στήλη διάλυμα κολλοειδών όγκου ίσου με τρεις όγκους πόρων, και στη συνέχεια εφαρμοζόταν το background solution. Οι συγκεντρώσεις των εκροών που περισυλλέγονταν κατά τη διάρκεια του πειράματος, μετριούνταν στον Ιοντικό Χρωματογράφο παρέχοντας την καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του ιχνηθέτη (λόγος C/C_0 ως προς τον όγκο των πόρων).

Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζονται ενδεικτικά, οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του ιχνηθέτη 0.01 M KCl, για πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμο και βαθμό κορεσμού ίσο με 90%. Ειδικότερα, στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη καμπύλη συγκέντρωσης του ιχνηθέτη 0.01 M KCl σε μεσόκοκκη άμμο.. Το ποσοστό της ανακτώμενης μάζας υπολογίστηκε ίσο με 100%, επομένως ο ιχνηθέτης δεν συγκρατήθηκε στη στήλη.



Σχήμα 5.1: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για ιχνηθέτη 0.01M KCl σε λεπτόκοκκη άμμο

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του ιχνηθέτη 0.01 M KCl σε μεσόκοκκη άμμο. Το ποσοστό της ανακτώμενης μάζας υπολογίστηκε 98%, που υποδεικνύει ότι δεν υπήρξε συγκράτηση του ιχνηθέτη στη στήλη.



Σχήμα 5.2: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για ιχνηθέτη 0.01M KCl σε μεσόκοκκη άμμο.

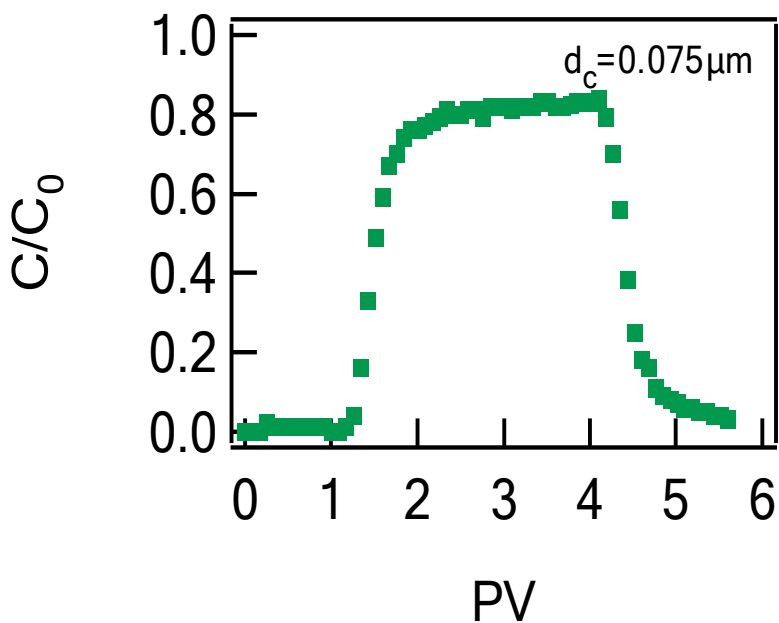
Και στις δύο περιπτώσεις, οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης παρουσίαζαν σταθερότητα, γεγονός που υποδεικνύει πως οι συνθήκες ροής ελέγχονταν καλά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

5.3 Επίδραση του μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων στη μεταφορά τους σε ακόρεστα πορώδη μέσα.

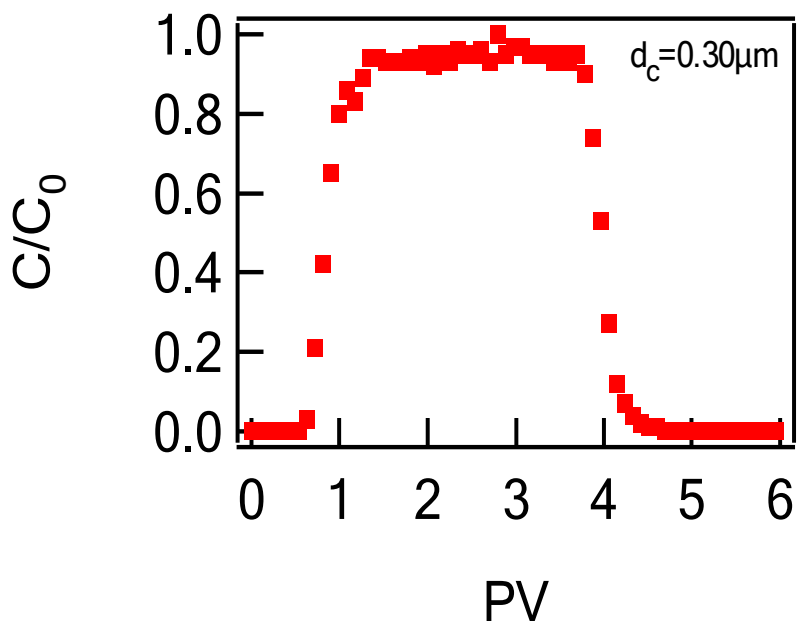
Οι περισσότερες από τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί με αντικείμενο την επίδραση του μεγέθους των κολλοειδών κατά τη μεταφορά τους στο υπέδαφος έχουν γίνει κάτω από κορεσμένες συνθήκες (Bradford et al. 2002, 2003, 2004, Bradford and Bettahar 2006, Keller et al. 2004), ενώ σε μελέτες που έχουν γίνει υπό ακόρεστες συνθήκες, έχουν μελετηθεί περιορισμένοι βαθμοί κορεσμού (Zhuang et al. 2005). Οι Chen et al., (2009), μελέτησαν την συνδυασμένη επίδραση του βαθμού κορεσμού και του μεγέθους των κολλοειδών στη μεταφορά τους σε ακόρεστα μέσα.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η μεταφορά τριών μεγεθών κολλοειδών (d_c 0.075, 0.30 και 2.1 μm) σε λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμο υπό ακόρεστες συνθήκες. Ως background solution χρησιμοποιήθηκε το απιονισμένο νερό ενώ η παροχή ήταν σταθερή 1,5 ml/min.

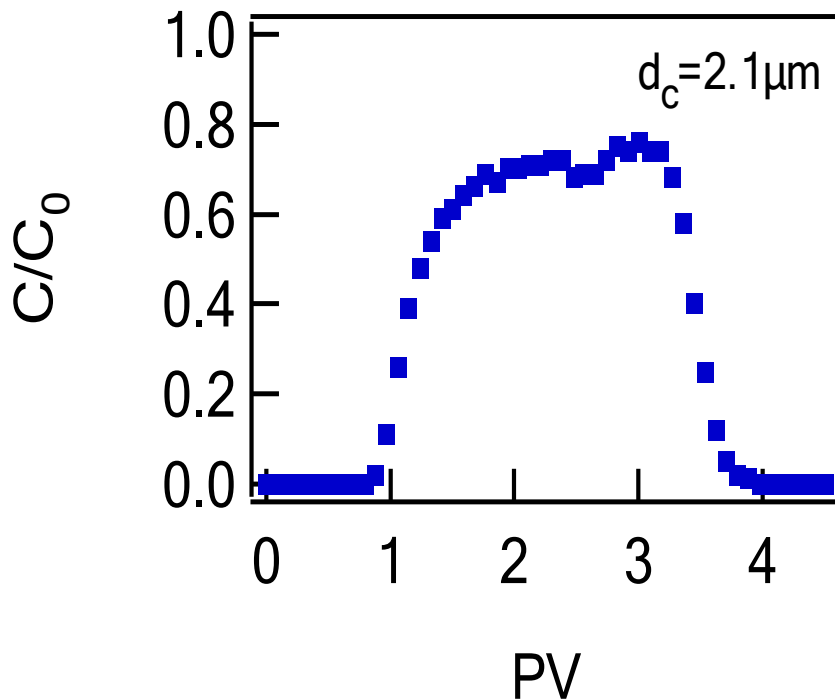
Στα Σχήματα 5.3 έως 5.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μεγέθη κολλοειδών 0.075, 0.30 και 2.1 μm σε λεπτόκοκκη άμμο, ενώ στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται παράμετροι που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των πειραμάτων ιχνηθέτη.



Σχήμα 5.3: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075\mu\text{m}$ σε λεπτόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.4: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30\mu\text{m}$ σε λεπτόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.5: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=2.1\mu\text{m}$ σε λεπτόκοκκη άμμο.

Η μικρότερη συγκράτηση κολλοειδών σημειώθηκε για το μέγεθος $0.030\ \mu\text{m}$, με ποσοστό ανακτώμενης μάζας 97.9%, ενώ η μεγαλύτερη συγκράτηση για το μεγαλύτερο μέγεθος κολλοειδών ($d_c=2.1\ \mu\text{m}$) με ποσοστό ανακτώμενης μάζας 61%.

Επίσης υπολογίστηκε ο λόγος $M_{1\text{col}}/M_{1\text{trac}}$ (Πίνακας 5.2) για κάθε μέγεθος κολλοειδούς προκειμένου να εξεταστεί αν υπήρξε επιβράδυνση της ταχύτητας των κολλοειδών ή ενίσχυση. Οι υπολογισμοί έδειξαν ότι επιβράδυνση σημειώθηκε για το μέγεθος $0.075\mu\text{m}$, ενώ στα άλλα δύο μεγέθη σημειώθηκε ενίσχυση της ταχύτητας.

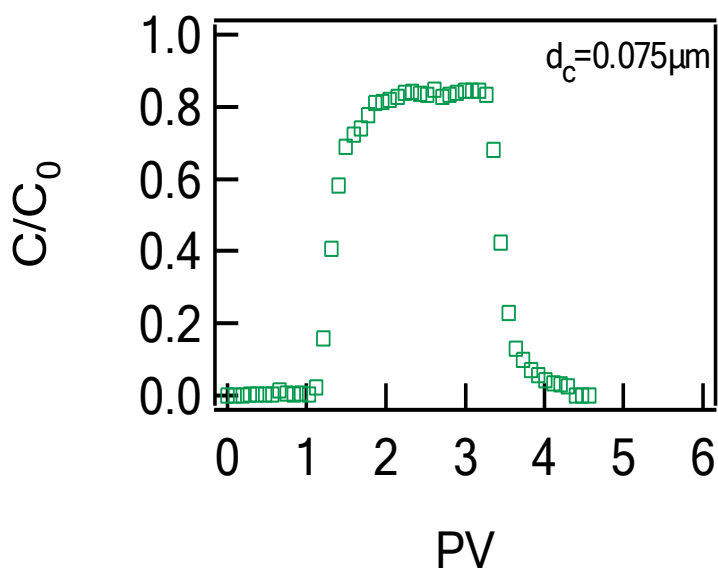
Πίνακας 5.1: Παράμετροι πειραμάτων μεταφοράς των κολλοειδών διαμέτρου 0.075 , $0,30$ και $2.1\ \mu\text{m}$ υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό λεπτόκοκκη άμμο.

Μέγεθος κολλοειδούς (μm)	Περιεκτικότητα Υγρασίας	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm^3)	Πορώδες	Flow velocity (cm/min)
0.0075	0.36	1.41	0.41	0.73
2.1	0.36	1.43	0.39	0.71
0.3	0.36	1.46	0.69	0.52

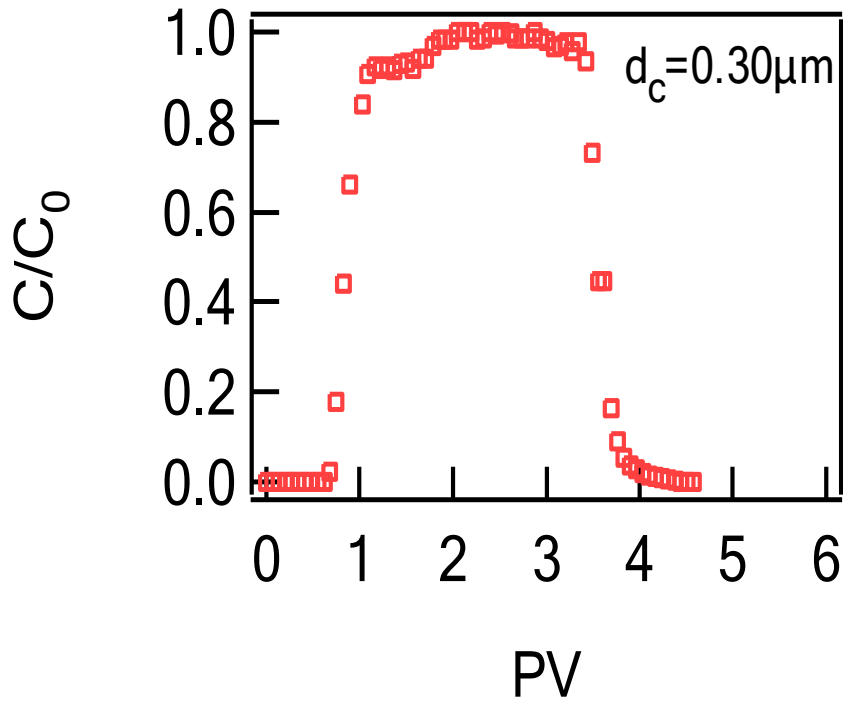
Πίνακας 5.2: Ποσοστό ανακτώμενης μάζας και λόγος M_{1c}/M_{1tr} για τα πειράματα μεταφοράς κολλοειδών διαμέτρου 0.075, 0.30 και 2.1 μm σε λεπτόκοκκη άμμο.

d_c (μm)	M_r (%)	M_{1c}/M_{1tr}
0.075	82.0	0.99
0.3	97.9	1.23
2.1	61.0	1.47

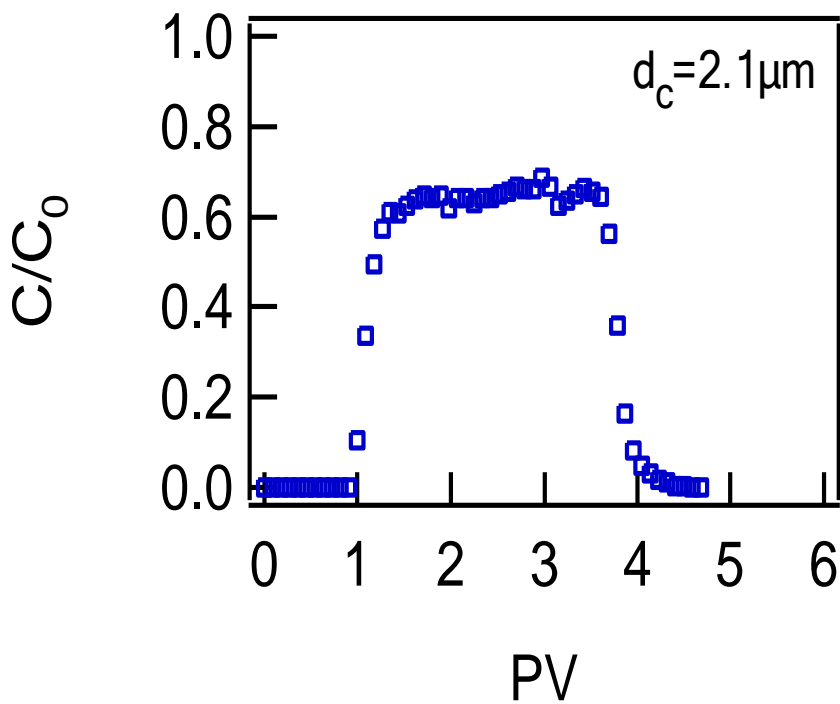
Στη συνέχεια, για να διερευνηθεί η επίδραση του μεγέθους του πληρωτικού υλικού στη μεταφορά των κολλοειδών σε ακόρεστες στήλες, διενεργήθηκαν πειράματα μεταφοράς για τα ίδια μεγέθη κολλοειδών (0.075, 0.30 και 2.1 μm) σε μεσόκοκκη άμμο. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι συνθήκες που επικρατούσαν στη στήλη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ενώ στα Σχήματα 5.6 έως 5.9 οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης



Σχήμα 5.6: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075\mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.7: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30\mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.8: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=2.1\mu\text{m}$ μεσόκοκκη άμμο.

Πίνακας 5.3: Παράμετροι πειραμάτων μεταφοράς των κολλοειδών διαμέτρου 0.075, 0,30 και 2.1 μm , υπό ακόρεστες συνθήκες και πληρωτικό υλικό μεσόκοκκη άμμο.

Μέγεθος κολλοειδούς (μm)	Περιεκτικότητα Υγρασίας	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm^3)	Πορώδες	Flow velocity (cm/min)
0.0075	0.39	1.46	0.44	0.73
2.1	0.39	1.47	0.42	0.67
0.3	0.34	1.44	0.71	0.71

Η μικρότερη συγκράτηση κολλοειδών σημειώθηκε για το μέγεθος 0.030 μm , με ποσοστό ανακτώμενης μάζας 91.3%, ενώ η μεγαλύτερη συγκράτηση για το μεγαλύτερο μέγεθος κολλοειδών ($d_c=2.1 \mu\text{m}$) με ποσοστό ανακτώμενης μάζας 62.7%. Τέλος, σημειώθηκε επιβράδυνση της ταχύτητας και στις τρεις περιπτώσεις.

Πίνακας 5.4: Ποσοστό ανακτώμενης μάζας και $M_{1\text{col}}/M_{1\text{trac}}$ για μεταφορά κολλοειδών διαμέτρου 0.075, 0.30 και 2.1 μm σε μεσόκοκκη άμμο.

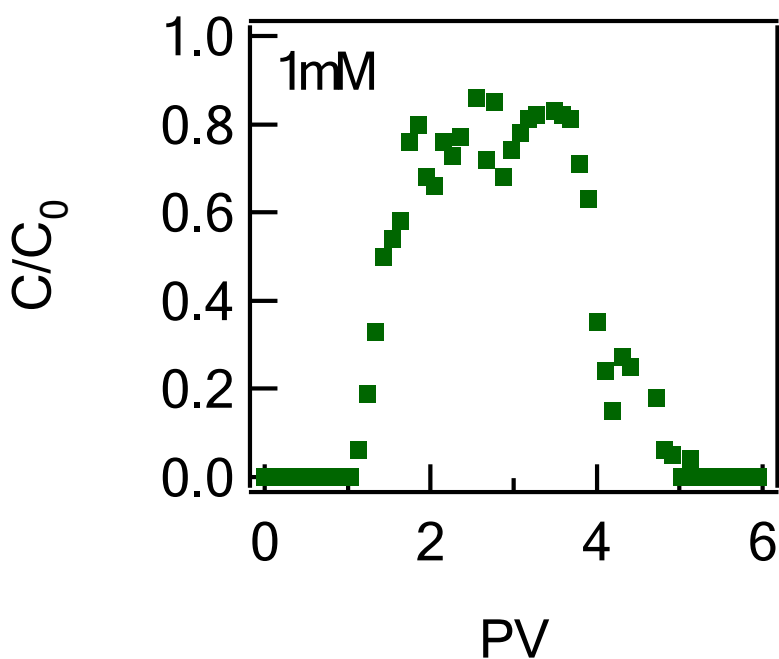
d_c (μm)	M_r (%)	M_{1c}/M_{1tr}
0.075	82.0	0.99
0.3	97.9	1.23
2.1	61.0	1.47

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τα πειράματα μεταφοράς για τα τρία μεγέθη κολλοειδών στη λεπτόκοκκη και στη μεσόκοκκη άμμο, προκύπτει ότι το μέγεθος του πληρωτικού υλικού δεν επηρέασε τη μεταφορά των κολλοειδών.

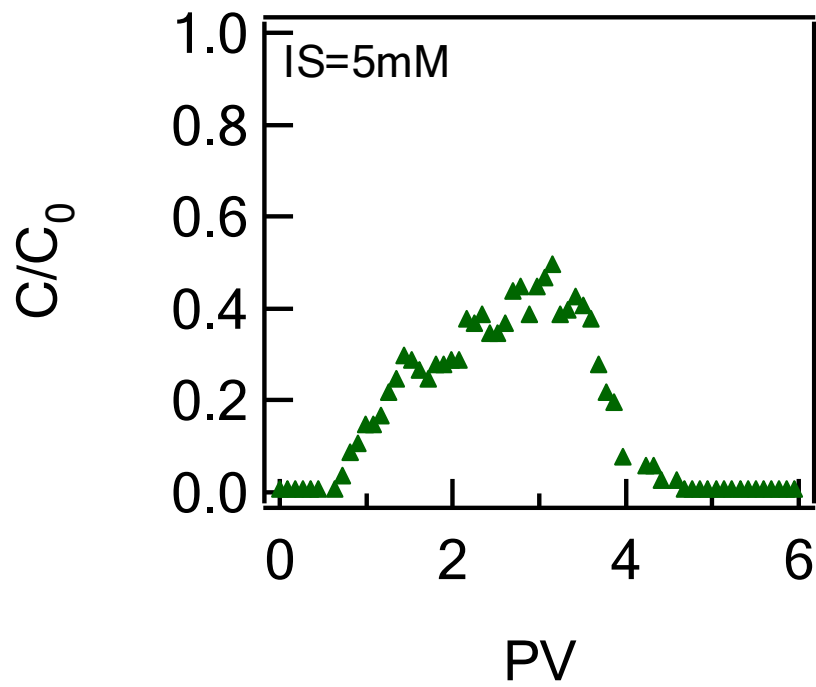
5.4 Επίδραση της ιοντικής ισχύος στη συγκράτηση των κολλοειδών κατά τη μεταφορά τους υπό ακόρεστες συνθήκες.

Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της ιοντικής ισχύος στη συγκράτηση των κολλοειδών κατά την μεταφορά τους στην ακόρεστη ζώνη, εκπονήθηκαν πειράματα στήλης κάτω από ακόρεστες συνθήκες, με background solution NaCl διαφόρων τιμών ιοντικής ισχύος (από 0.1Mm έως 1M), και σταθερή παροχή 1.5 ml/min. Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση της μεταβολής της ιοντικής ισχύος για μέγεθος κολλοειδών 0.075 και ιοντική ισχύ 1 και 5mM και στη συνέχεια για μέγεθος κολλοειδών 0.30 μ m και ιοντική ισχύ 0.1 και 5mM. για λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμο.

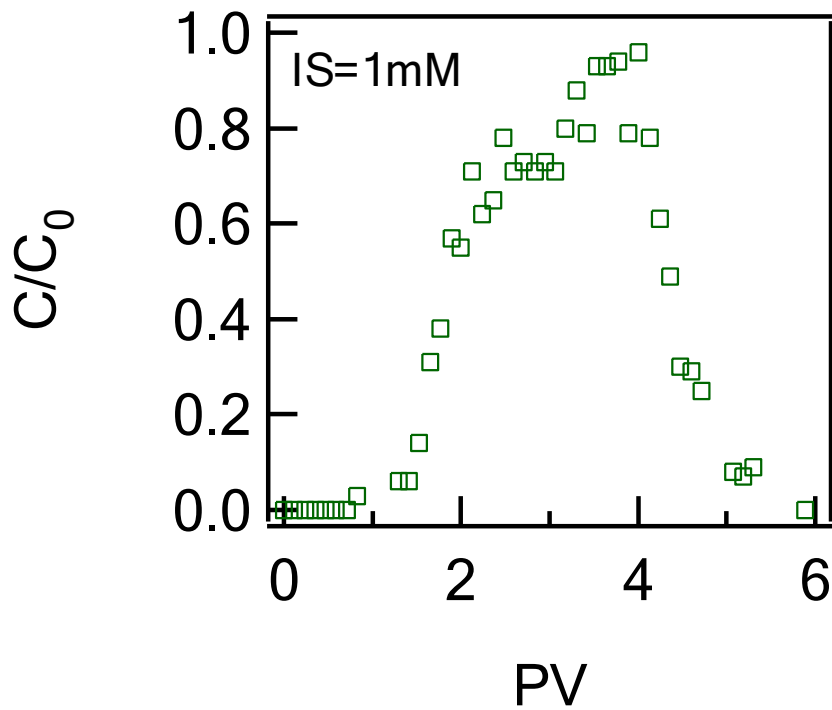
Στα Σχήματα 5.8 έως 5.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075\mu\text{m}$ στις δύο τιμές ιοντικής ισχύος (1 και 5m M) και για δύο μεγέθη πληρωτικού υλικού, ενώ στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζεται το ποσοστό ανακτώμενης μάζας σε κάθε πείραμα.



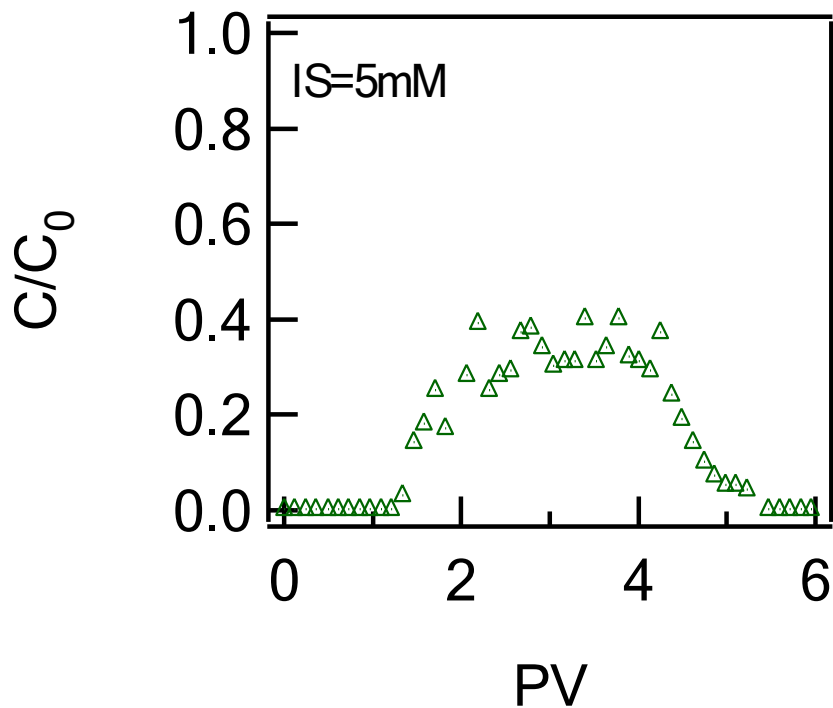
Σχήμα 5.9: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075$, ιοντική ισχύ 1mM και λεπτόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.10: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075$, ιοντική ισχύ 5mM και λεπτόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.11: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075$, ιοντική ισχύ 1mM και μεσόκοκκη άμμο.



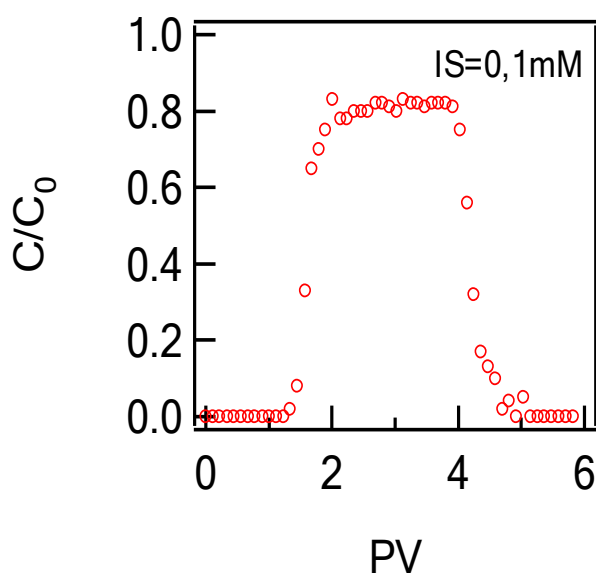
Σχήμα 5.12: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.075$, ιοντική ισχύ 5mM και μεσόκοκκη άμμο.

Πίνακας 5.5 : Ποσοστό ανακτώμενης μάζας για μεταφορά κολλοειδών διαμέτρου 0.075μm, σε μεσόκοκκη άμμο για δύο τιμές ιοντικές ισχύος.

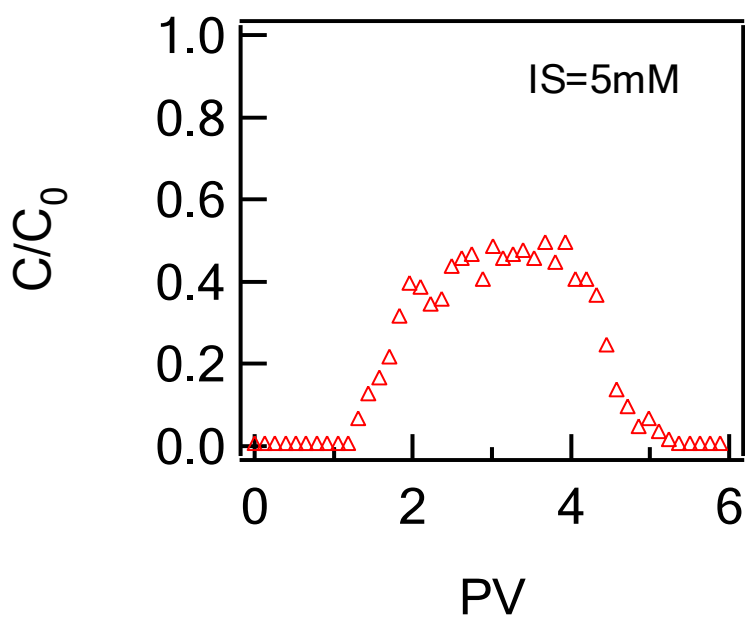
Πληρωτικό υλικό (άμμος)	IS (mM)	M_r (%)
λεπτόκοκκη	1	73.59
μεσόκοκκη	1	71.80
λεπτόκοκκη	5	35.11
μεσόκοκκη	5	31.99

Από τις καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης προκύπτει ότι για το ίδιο μέγεθος πληρωτικού υλικού, η συγκράτηση των κολλοειδών αυξάνει με αύξηση της ιοντικής ισχύος. Επίσης,

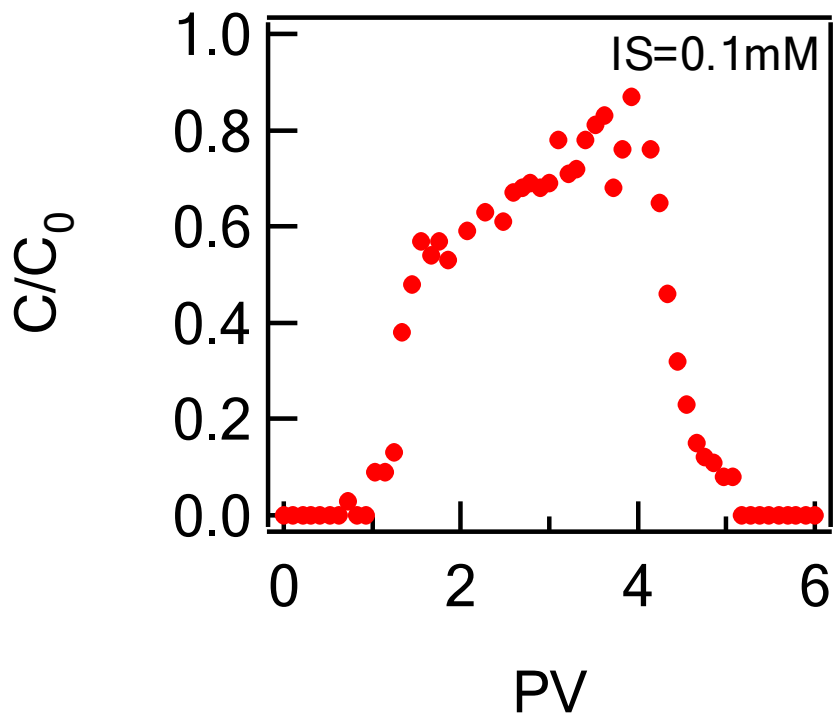
για την ίδια τιμή ιοντικής ισχύος, η συγκράτηση των κολλοειδών δεν επηρεάζεται από το μέγεθος του πληρωτικού υλικού. Στα Σχήματα 5. 13 έως 5.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για μέγεθος κολλοειδούς 0.30 μ m και τιμές ιοντικής ισχύος 0.1, και 5mM σε λεπτόκοκκη και μεσόκοκκη άμμο. Προέκυψε ότι η συγκράτηση των κολλοειδών αυξανόταν με αύξηση της ιοντικής ισχύος, ενώ το μέγεθος πληρωτικού υλικού δεν επηρεάζει τη συγκράτηση για την ίδια τιμή ιοντικής ισχύος.



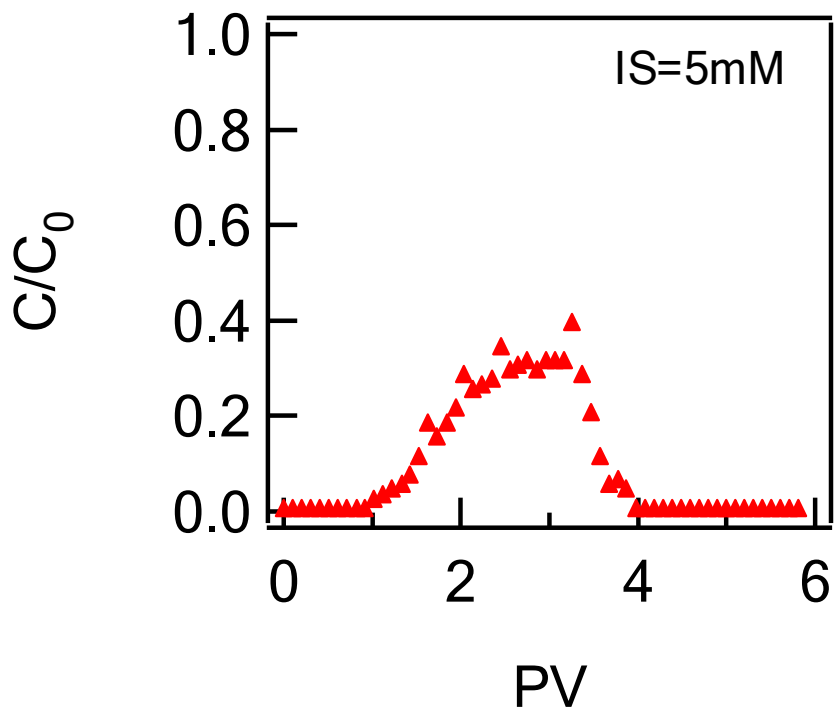
Σχήμα 5.13: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 0.1mM και λεπτόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.14: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 5mM και λεπτόκοκκη άμμο.

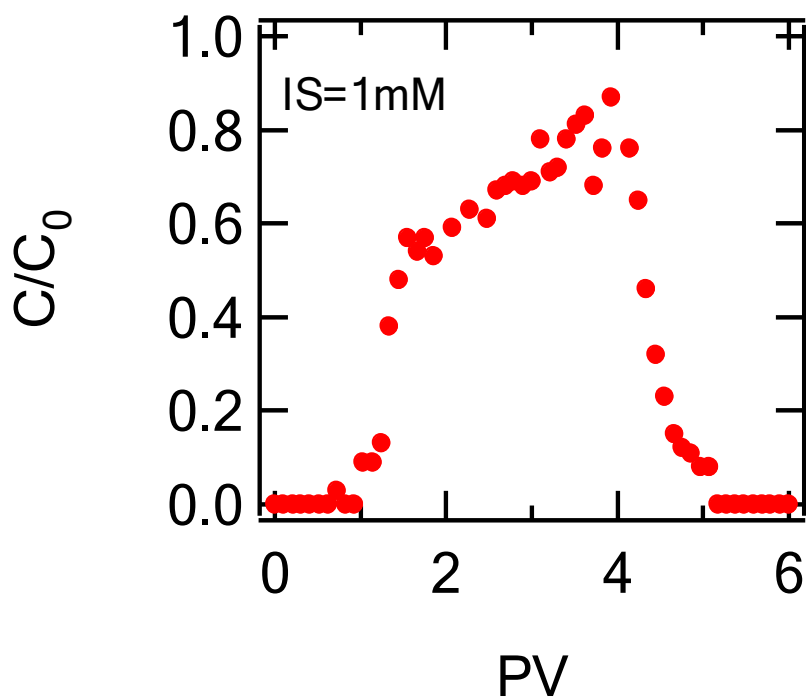


Σχήμα 5.15: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κolloειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 0.1mM και ψιλόκοκκη άμμο.

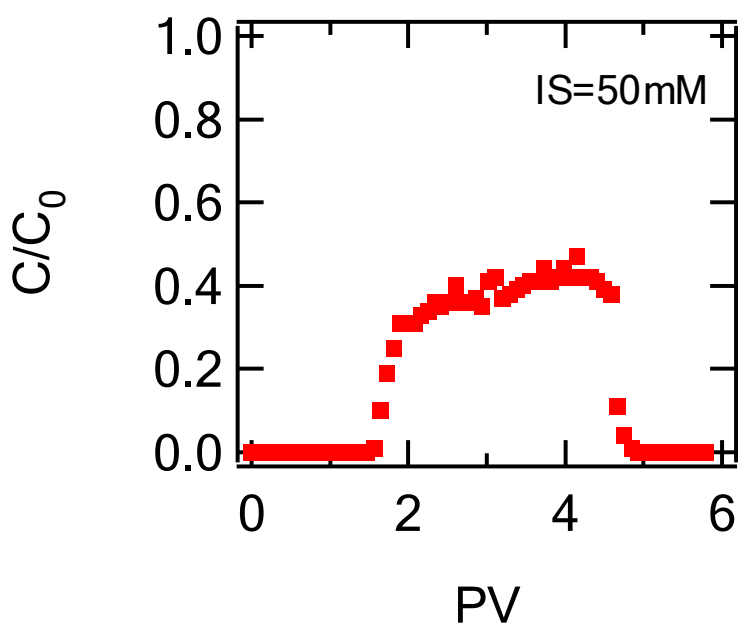


Σχήμα 5.16: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κolloειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 5mM και μεσόκοκκη άμμο.

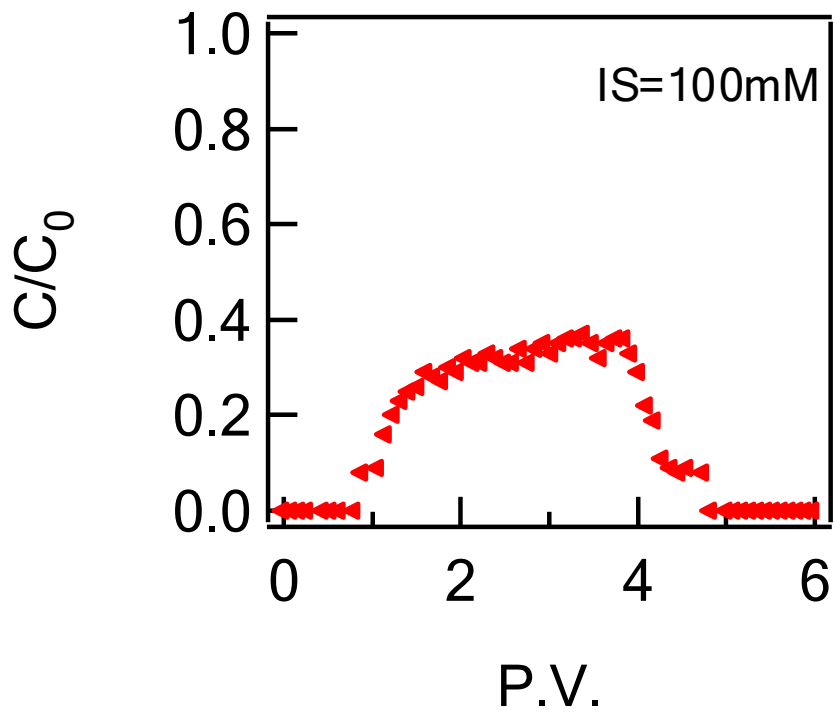
Προκειμένου να εξεταστεί περαιτέρω η επίδραση της ιοντικής ισχύος, διεξήχθησαν πειράματα μεταφοράς για μέγεθος κολλοειδών $d_c=0.030\mu\text{m}$ σε μεσόκοκκη άμμο και σε μεγαλύτερο εύρος ιοντικής ισχύος (1,50, 100 mM και 1M).



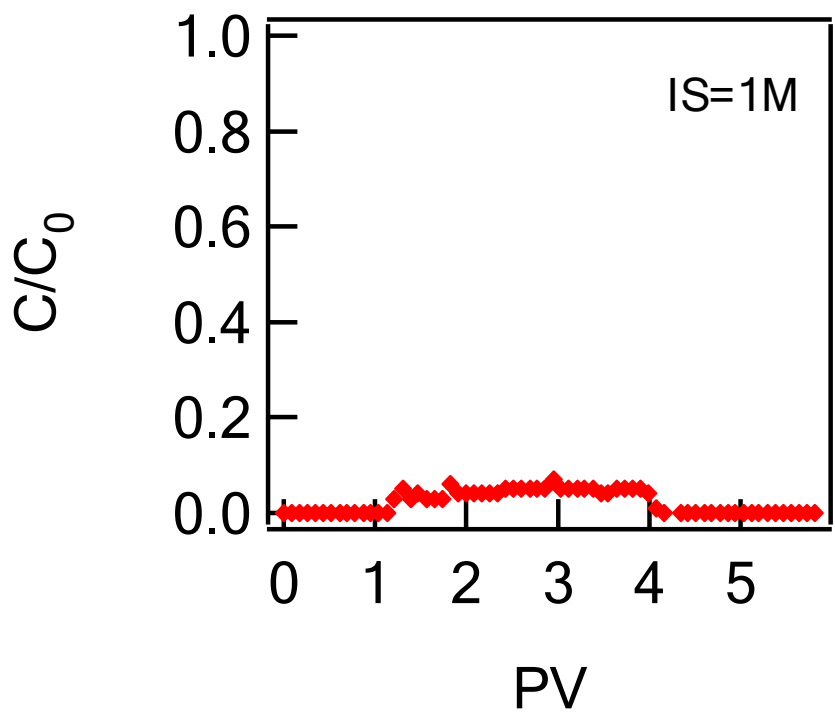
Σχήμα 5.17: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 1mM και μεσόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.18: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 50mM και μεσόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.19: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 100mM και μεσόκοκκη άμμο.



Σχήμα 5.20: Καμπύλη κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για μέγεθος κολλοειδούς $d_c=0.30$, ιοντική ισχύ 1 M και μεσόκοκκη άμμο.

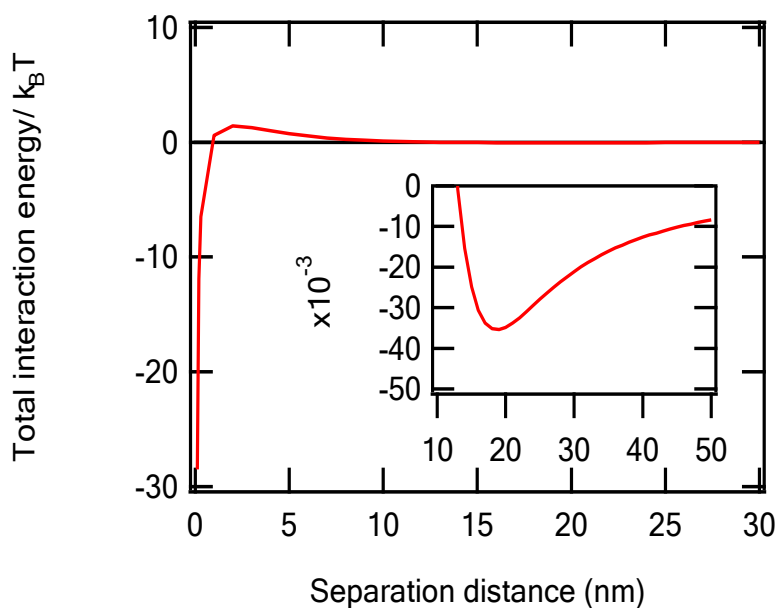
Οι Torkezaban et al. (2008), διαπίστωσαν ότι η συγκράτηση των κολλοειδών αυξάνει με αυξανόμενη ιοντική ισχύ, καθώς αυξάνει ο αριθμός των κολλοειδών που συγκρατούνται στο δευτεροταγές ελάχιστο. Στο ίδιο συμπέρασμα οδήγησαν και τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

5.5.Συνολική Ενέργεια Αλληλεπίδρασης

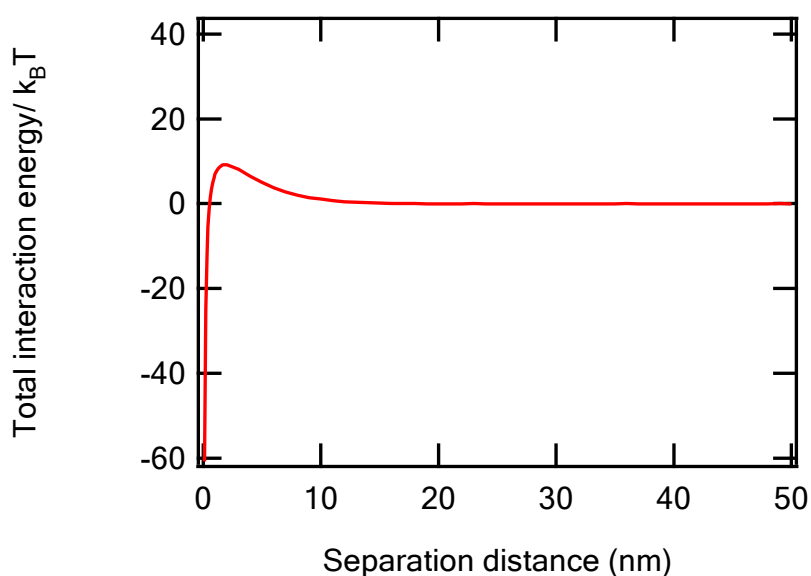
Για το κολλοειδές με διάμετρο 0.075 μM και ιοντική ισχύ 5mM υπολογίστηκε η συνολική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο κολλοειδών (με προσέγγιση σφαίρας-σφαίρας), καθώς επίσης η ολική ενέργεια κολλοειδούς και κόκκων πληρωτικού υλικού (με προσέγγιση σφαίρας-πίατου).

Στα Σχήματα 5.21 και 5.22 παρουσιάζονται οι καμπύλες συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης ως συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού.

Για την αλληλεπίδραση μεταξύ κολλοειδών το ενεργειακό φράγμα βρέθηκε πολύ μικρό, ίσο με $1,42k_B T$ και δευτεροταγές ελάχιστο ίσο με $-0,00354 k_B T$ στα 19 nm, ενώ για την αλληλεπίδραση κολλοειδούς-κόκκων άμμου το ενεργειακό φράγμα βρέθηκε μεγαλύτερο και ίσο με $9,19k_B T$ στα 1,9 nm και το δευτεροταγές ελάχιστο $-0,0459 k_B T$ στα 24 nm (Πίνακας 5.1). Η αλληλεπίδραση μεταξύ κολλοειδών είναι πιο πιθανό να οδηγήσει σε συσσωμάτωση αφού το ενεργειακό φράγμα έχει μικρή τιμή οπότε πιο πιθανό τα σωματίδια να το υπερπηδήσουν και τελικά να προσεγγίσουν μεταξύ τους. Η αλληλεπίδραση κολλοειδών και κόκκων άμμου παρουσιάζει βαθύτερο πρωτοταγές ελάχιστο επομένως, αν καταρριφθεί το ενεργειακό φράγμα και τα σωματίδια προσεγγίσουν μεταξύ τους, η συσσωμάτωση τους θα είναι σταθερή και μη αντιστρεπτή (κροκίδωση).



Σχήμα 5.21: Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο κολλοειδών μεγέθους 0.075 μm (sphere-sphere interaction)



Σχήμα 5.22: Συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ κολλοειδών μεγέθους 0.075 μm και λεπτόκοκκης άμμου (sphere-plate interaction)

Πίνακας 5.6 Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων από τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης για κολλοειδές σωματίδιο διαμέτρου 0.075 μm και ιοντική ισχύ 5mM.

Προσέγγιση	Πρωτοταγές Ελάχιστο ($k_B T$)	Απόσταση Πρωτ. Ελαχίστου	Ενεργειακό Φράγμα ($k_B T$)	Απόσταση Ενεργ. Φράγματος (nm)	Δευτεροταγές Ελάχιστο ($k_B T$)	Θέση Δευτ. Ελαχίστου (nm)
σφαίρα-σφαίρα	-28.5	0.1	1.42	2	-0.00354	19
σφαίρα-πίατο	-60.8	0.1	9.19	1,9	-0.0459	24

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- [1] Γιαννακουδάκης Δημήτριος, «Συστήματα της εν διασποράς ύλης», Θεσσαλονίκη 1960.
- [2] Κουτσούκος Γ. Πέτρος, «Χημεία Κολλοειδών», Πάτρα, 1998.
- [3] Χρυσικόπουλος Β.Κων/νος, «Ειδικά Θέματα Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος», Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2009.
- [4] Παναγιώτου Κ., «Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1998, Β' Έκδοση.
- [5] Ebbing Gammon, «Γενική Χημεία», Εκδόσεις Τραυλός, 2002.

ΞΕΝΗ

- [1] "Processes in Pathogenic Biocolloidal Contaminants Transport in Saturated and Unsaturated Porous Media: A Review", Tushar Kanti Sen, Water Air Soil Pollut, 2010.
- [2] "Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles", M. B. McGechan, D. R. Lewis, Biosystems Engineering (2002) 83 (3) 255-27
- [3] "Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions" , Nicole M. DeNovio, James E. Saiers and Joseph N. Ryan, Vadoze Zone Journal 3:338-351(2004).
- [4] "Retention of mineral colloids in unsaturated porous media as related to their surface properties", Gang Chen, Marcus Flery, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects 256 (2005) 207-216.
- [5] "Review: Colloid mobilization and transport in groundwater", Joseph N.Ryan , Menachem Elimelech, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 107 (1996) 1-56.
- [6] "Analytical models for virus adsorption and inactivation in unsaturated porous media", Youn Sim and Constantinos V. Chrysikopoulos, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 155 (1999) 189-197.

[7] "Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data", M.Yavuz Corapcioglu and Heeccheul Choi, Water Resources Research, Vol.32, No.12, pp.3 437-3449, 1996.

[8] "Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore scale observation of processes during the dissolution of air-water interface", Sirivithayapakorn Sanya and Arturo Keller, Water Resources Research, Vol.39, No 12, 1346, 2003.

[9] "The composition and properties of soil", Environmental Chemistry, Williams I, Wiley & Sons, Chichester, 2001: 130-135.

[10] "Soil and agricultural chemistry : Fundamentals of Environmental Chemistry", Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1993: 516-543.