

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

UNIVERSITY OF PATRAS SCHOOL OF ENGINEERING DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING

ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

THREE DIMENSIONAL TRANSPORT AND COTRANSPORT OF POLLUTANTS IN POROUS MEDIA

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ph.D Thesis

Κατζουράκης Βασίλειος Διπλωματούχος Πολιτικός Μηχανικός, Μ.Sc

Civil Engineer, M.Sc

 $\begin{array}{c} \Pi \mathrm{ATPA} \\ 27/9/2018 \end{array}$

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο "Τρισδιάστατη μεταφορά και συμμεταφορά ρύπων σε πορώδη μέσα" πού πραγματοποιήθηκε από τον Κατζουράκη Βασίλειο, εξετάσθηκε και εγκρίθηκε για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στην επιστήμη του Πολιτικού Μηχανικού από την παρακάτω επιτροπή:

Επιβλέπων Καθηγητής Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος

.....

Υπογραφή

Ημερ

Συνεπιβλέπων Καθηγητής Απόστολος Παπαγεωργίου

.....

Υπογραφή

Καθηγητής Γεώργιος Καρατζάς

.....

Υπογραφή

Καθηγητής Ιωάννης Τσάνης

Υπογραφή

Συνεπιβλέπων Αναπλ. Καθηγητής Ιωάννης Μαναριώτης

.....

.....

.....

Υπογραφή

Καθηγητής Κώστας Συνολάχης

Υπογραφή

Αναπλ. Καθηγητής Πέτρος Γκίκας

Υπογραφή

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την συγγραφή της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής μια γεμάτη εμπειρίες και δυσκολίες φοιτητική ζωή ολοκληρώνεται ανοίγοντας νέους ορίζοντες επιστημονικής εξερεύνησης και κατάρτισης.

Από το 2005 με την εισαγωγή μου στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών έκανα γνωστούς και φίλους οι οποίοι συνετέλεσαν με τον τρόπο του ο καθένας στον χαρακτήρα μου. Θέλω να ευχαριστήσω τους καλούς φίλους και συναδέλφους Παρασκευή Κολλύρου, Νίκο Μοσχονά, Βασίλη Μενεγάτο, Edmond Muho και Δημήτρη Κορέλωβ.

Ευχαριστώ ένθερμα για την στήριξή της, την κ. Συγγούνα Βασιλική διδάκτορα του πανεπιστημίου Πατρών με την οποία από τα τελευταία χρόνια του πτυχίου ήδη μοιραζόμασταν το ίδιο γραφείο και η οποία σε συνέδραμε στις δυσκολίες που αντιμετώπιζα κάθε φορά στα πρώτα μου βήματα στην έρευνα. Ευχαριστώ την κ. Άννα Σταμίρη, γραμματέα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών για την βοήθεια της και την άμεση εξυπηρέτηση που πρόσφερε κάθε φορά που προέκυπταν υποχρεώσεις προς το Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους και φίλους που μοιραστήκαμε κατά τη διάρκεια της έρευνας, τις ανησυχίες μας, τα προβλήματα μας και την δίψα μας για γνώση, Ανδριάνα Αραβαντινού, Βασιλική Συγγούνα και Νικηφόρο Παυλάτο.

Ευχαριστώ θερμότατα τους καθηγητές και μέλη της Επταμελούς: Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, Ιωάννη Μαναριώτη, Απόστολο Παπαγεωργίου, Γεώργιο Καρατζά, Κώστα Συνολάκη, Πέτρο Γκίκα και Ιωάννη Τσάνη για την ανάγνωση και εποικοδομητική διόρθωση της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Καθηγητή μου κ. Χρυσικόπουλο Κωνσταντίνο για την στήριξη, την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και την επιστημονική βοήθεια που μου πρόσφερε κατά την διάρκεια των σπουδών μου. Ήταν ένα μακρύ και γεμάτο εμπειρίες ταξίδι που θα χαρακτηρίζει την υπόλοιπη ζωή μου.

Τέλος, ευχαριστώ τους γονείς μου Εμμανουήλ και Χριστίνα καθώς και το αδερφό Διομήδη μου για την απεριόριστη έμπρακτη στήριξή κατά την διάρκεια όλων αυτών των χρόνων και σε αυτούς αφιερώνεται και η παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Κατζουράκης Βασίλειος Πάτρα, 27/9/2018

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

"Η σοφία δεν είναι προϊόν της σχολικής εκπαίδευσης αλλά της δια βίου προσπάθειας για την απόκτηση της." — Albert Einstein

> "Wisdom is not a product of schooling but of the lifelong attempt to acquire it." — Albert Einstein

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

Αφιερώνεται στους γονείς μου και στον αδερφό μου

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

$\Pi EP'I\Lambda H\Psi H$

Η παρούσα εργασία είναι το αποτέλεσμα έξι ετών έρευνας στα πλαίσια του Διδακτορικού Διπλώματος ειδίκευσης της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας, με σκοπό την μελέτη και περιγραφή των πιο σημαντικών μηχανισμών μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος. Η έρευνα διεξήχθη στο μεγαλύτερο μέρος της στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας υπό την επίβλεψη του κ. Χρυσικόπουλου Κωνσταντίνου.

Περίληψη Κεφαλαίων

Κεφάλαιο 1: Παρουσιάζονται σύντομα βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος (π.χ. διάχυση, μεταγωγή, προσκόλληση κτλπ...) οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν εκτενώς κατά την κατασκευή των μαθηματικών μοντέλων που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 2: Παρουσιάζεται μαθηματικό μοντέλο συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών, στα πλαίσια της έρευνας για την μελέτη αλληλεπίδρασης ταυτοχρόνως μεταφερόμενων ρύπων σε πορώδη μέσα. Το μοντέλο αυτό θα επιλυθεί, θα εφαρμοσθεί σε πειραματικά δεδομένα και φυσικοί παράμετροι του συστήματος θα ποσοτικοποιηθούν. Από την συνολική ανάλυση χρήσιμα συμπεράσματα εξάγονται που δείχνουν σαφέστατα την ανάγκη χρήσης μοντέλων συμμεταφοράς όταν υπάρχει ταυτόχρονη μεταφορά αλληλοεπιδρόντων ουσιών.

Κεφάλαιο 3: Παρουσιάζεται διευρυμένο μοντέλο συμμεταφοράς πυκνών κολλοειδών και ιών το οποίο πλέον λαμβάνει υπόψη του την επίδραση της βαρύτητας. Οι εξισώσεις που το περιγράφουν επεκτείνονται στις τρεις διαστάσεις και επιλύονται χρησιμοποιώντας παραμέτρους διαθέσιμες στην βιβλιογραφία. Η συνολική μελέτη της συμμεταφοράς φανερώνει ότι στην περίπτωση που υπάρχουν σωματίδια με υψηλή πυκνότητα είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπ' όψιν η επίδραση της βαρύτητας.

Κεφάλαιο 4: Παρουσιάζεται η μεταφορά ρύπων σε μη ομογενή πορώδη στα οποία η προσκόλληση θεωρείται ότι μεταβάλλεται χωρικά. Το μαθηματικό μοντέλο μεταφοράς χρησιμοποιεί πολυάριθμα τυχαία πεδία που περιγράφουν χωρικά την μεταβλητότητα της προσκόλλησης και υπολογίζει χωρικές ροπές συγκεντρώσεων. Γίνεται φανερή έτσι επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης προσκόλλησης στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα. Τα αποτελέσματα δείχνουν σε πολλές περιπτώσεις ενίσχυση της διασποράς αλλά και εξασθένηση του συνολικού φαινομένου με το χρόνο. Τέλος από την συνολική μελέτη συμπεραίνεται ότι όταν υπάρχει γεωχημική ετερογένεια στο πορώδες τότε αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπόψη από το αντίστοιχο μοντέλο μεταφοράς.

Κεφάλαιο 5: Παρουσιάζεται νέο μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, το οποίο λαμβάνει υπόψη του μηχανισμούς συσσωμάτωσης αλλά και προσκόλλησης. Οι μαθηματικές εξισώσεις που το περιγράφουν λύνουν το πρόβλημα στην συνολική του διάσταση και παράγουν ένα διακριτό φάσμα σωματιδιακών διαμέτρων στα αποτελέσματα τους. Ανάμεσα στα σωματίδια μπορεί να αναπτύσσονται απωθητικές δυνάμεις διαφορετικών κλιμάκων και έτσι η συσσωμάτωση να επιταχύνεται ή και να περιορίζεται. Είναι σαφές ότι σωματίδια που εμφανίζουν συσσωμάτωση δεν πρέπει να προσομοιώνονται από μοντέλα τα οποία δεν λαμβάνουν υπόψη τους το μηχανισμό αυτό. **Κεφάλαιο 6**: Σύντομα παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας καθώς και καταγράφονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Appendix: Παρουσιάζεται το λογισμικό ColloidFit++ το οποίο αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Το λογισμικό αυτό μπορεί να προσομοιώνει την απλή μεταφορά, προσκόλληση κολλοειδών και βιοκολλοειδών ενώ είναι σε θέση να εκτελεί προσαρμογή δεδομένων υπολογίζοντας φυσικούς παραμέτρους. Διαθέτει ένα πολύ εύχρηστο γραφικό περιβάλλον ενώ ταυτόχρονα ενσωματώνει τις πιο σύγχρονες βιβλιοθήκες προσαρμογής δεδομένων. Είναι κατασκευασμένο σε γλώσσα προγραμματισμού java και μπορεί να εκτελεστεί σε λειτουργικό περιβάλλον Windows ή Mac OSx. Είναι δε διαθέσιμο για κατέβασμα από όλους (http://tuceel.tuc.gr/colloidfit-downloads), χωρίς περιορισμούς στον χρόνο χρήσης.

Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της ερευνητικής προσπάθειας αυτής δείχνουν την ανάγκη χρήσης κατάλληλων μοντέλων για την σωστή περιγραφή της μεταφοράς ύπο διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά. Δεν πρέπει να αγνοείται η ταυτόχρονη μεταφορά αλληλοεπιδρόντων ουσιών ούτε πρέπει να θεωρείται ώς αμελητέα η επίδραση της βαρύτητας όταν υπάρχουν σωματίδια με σημαντική μάζα και πυκνότητα. Είναι δε απαραίτητη η μελέτη του πορώδους στο οποίο εκτελείται η μεταφορά γιατί η ύπαρξη ετερογένειας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το όλο φαινομένο της μεταφοράς. Τέλος σωματίδια τα οποία εκτελούν μεταφορά αλλά υπόκεινται ταυτόχρονα σε συσσωμάτωση χρειάζονται εξειδικευμένη αντιμετώπιση καθώς υπάρχει σημαντική αλλοίωση του μέσου μεγέθους των, αλλά και των λοιπών χαρακτηριστικών μεταφοράς.

Περιεχόμενα

1	Bα	σικές έννοιες μεταφοράς μάζας	1
	1.1	Περίληψη	1
	1.2	Διάχυση (Diffusion)	1
	1.3	Υδροδυναμική διασπορά (Hydrodynamic dispersion)	4
	1.4	Προσρόφηση (Adsroption)	9
		1.4.1 Γενικές ιδιότητες προσρόφησης	9
		1.4.2 Μαθηματικές σχέσεις ισόθερμης προσρόφησης	10
		1.4.3 Μαθηματικές σχέσεις κινητικής προσρόφησης	11
	1.5	Μεταγωγή (Advection)	13
	1.6	Σύνοψη	13
2	Μα μέσ	θηματική μοντελοποίηση συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών σε πορώδη α	15
	2.1	Περίληψη	15
	2.2	Εισαγωγή	16
	2.3	Ανάλυση Μοντέλου	17

		2.3.1	Εξισώσεις Μεταφοράς Κολλοειδών	17
		2.3.2	Εξισώσεις συμμεταφοράς ιών χολλοειδών	19
		2.3.3	Αρχικές και συνοριακές συνθήκες	22
	2.4	Αριθμη	τιχές μέθοδοι	23
	2.5	Προσοι	ιοιώσεις μοντέλου και ανάλυση ευαισθησίας	24
	2.6	Εφαρμα	γή σε πειραματικά δεδομένα	27
		2.6.1	Διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα	27
		2.6.2	Πραγματοποιώντας προσαρμογή δεδομένων	28
	2.7	Σύνοψι)	33
		2.7.1	Ευχαριστίες	33
	2.8	Λίστα ο	τυμβόλων	34
		2.8.1	Αγγλικά σύμβολα	34
		2.8.2	Ελληνικά σύμβολα	36
9	Мо			
3	Μο πορ	ντελοπ ωόδη με	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα	47
3	Μο πορ 3.1	ντελοπ οώδη με Περίλη	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα μη	47 47
3	Μο πορ 3.1 3.2	ν τελοπ οώδη με Περίλη Εισαγω	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα έσα γή	47 47 48
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3	ν τελο π οώδη με Περίλη Εισαγα Μαθημ	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα γήγή	47 47 48 49
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4	ν τελοπ οώδη με Περίλη Εισαγω Μαθημ Αριθμη	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα έσα γή	47 47 48 49 55
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5	ν τελο π οώδη με Περίλη Εισαγω Μαθημ Αριθμη Προσοί	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα έσα γή	47 47 48 49 55 59
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6	ν τελο π ώ δη μ ε Περίλη Εισαγα Μαθημ Αριθμη Προσομ Σύνοψη	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα έσα γή	47 47 48 49 55 59 66
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6	ντελοπ μώδη με Περίλη Εισαγα Μαθημ Αριθμη Προσομ Σύνοψη 3.6.1	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα έσα γή	47 47 48 49 55 59 66 66
3	Μο πος 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7	ντελοπ ρώδη με Περίλη Εισαγα Μαθημ Αριθμη Προσομ Σύνοψη 3.6.1 Λίστα ο	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα γή	47 47 48 49 55 59 66 66 66
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7	ντελοπ ρώδη με Περίλη Εισαγα Μαθημ Αριθμη Προσομ Σύνοψη 3.6.1 Λίστα α 3.7.1	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα γή	47 47 48 49 55 59 66 66 66 66
3	Μο πορ 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7	ντελοπ ρώδη με Περίλη Εισαγα Μαθημ Αριθμη Προσομ Σύνοψη 3.6.1 Λίστα α 3.7.1 3.7.2	οίηση συμμεταφοράς πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατα σα μη	47 47 48 49 55 59 66 66 66 66 66 66

4	Επί φορ	δραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων στην μετα- 5ά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.	75
	4.1	Περίληψη	75
	4.9	Figure and	76
	4.2		
	4.3	Μαθηματική Μοντελοποίηση	77
		4.3.1 Μοντέλο μεταφοράς	77
		4.3.2 Θεωρεία φίλτρων (Filtration Theory)	78
		4.3.3 Χωρικά μεταβαλλόμενη απόδοση συγκρούσεων	80
	4.4	Ανάλυση ροπών	81
	4.5	Αριθμητικές μέθοδοι	82
	4.6	Προσομοιώσεις	84
	4.7	Συζήτηση	88
		4.7.1 Προσομοιώσεις μοντέλου μεταφοράς ιών	88
		4.7.2 Ανάλυση ροπών	91
	4.8	Σύνοψη	03
	4.9	Λίστα συμβόλων	05
	1.0		05
		4.9.1 Ayyxxx ooupoxx	55
		4.9.2 Ελληνικά σύμβολα	78
5	Mε	ταφορά νανοσωματιδίων 11	15
	5.1	Περίληψη	15
	5.2	Εισαγωγή	16
	5.3	Κατασκευή μαθηματικού μοντέλου	17
		5.3.1 Εξίσωση μεταφοράς νανοσωματιδίων	18
		5.3.2 Αργικές και συνοριακές συνθήκες	20
		533 Tuoning augranity of the second secon	
		3.3.3 Πυρηνας ουσοωματωσης	41 a :
		5.3.4 Μορφολογία συσσωματωμάτων	22

		551	Έπίλυσα μοντέλου	130
		5.5.2	Επιλογή αριθμού χλάσεων	. 132
	5.6	Συζήτ	ηση και εφαρμογή μοντέλου	. 133
		5.6.1	Αριθμητική επιβεβαίωση του μαθηματικού μοντέλου	. 133
		5.6.2	Εκτέλεση αριθμητικού μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων	. 135
	5.7	Σύνοψ	η	. 144
6	Συμ	ιπεράα	σματα και μελλοντική έρευνα	153
	6.1	Συμπε	ράσματα παρούσας διατριβής	. 153
	6.2	Μελλο	ντική έρευνα	. 154
A	open	dices		155

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Σ χηματική παρουσίαση μίξης δύο ουσιών σε τρείς φάσεις, μέσω διάχυσης. \ldots	2
1.2	Συντελεστές μοριαχής διάχυσης σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα (Χρυσικόπου- λος, 2013; Lerman, 1971).	3
1.3	Μεταφορά ρύπου με στιγμιαία εισαγωγή σε δισδιάστατο υδροφορέα	4
1.4	Πραγματική διαδρομή ιόντος μέσα σε πορώδες μέσο L_c και χαρακτηριστικό μήκος δια- δρομής $L_t.$	5
1.5	Διαμήκης τάση διασποράς από διάφορες μελέτες στο πεδίο οι οποίες έχουν συγκε- ντρωθεί από τους (Χρυσικόπουλος, 2013; Gelhar, 1986; Gelhar et al., 1992; Schulze- Makuch, 2005). Η αξιοπιστία των δεδομένων αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους των συμβόλων.	7
1.6	Κατηγορίες προσρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2013)	10
1.7	Ισόθερμες προσροφήσεις: (α) γραμμική με $K_d = 1.6 (L/g)$, (β) και (γ) τύπου Freundlich με $K_r = 1.6 (L/g)$ και m=0.7, και (δ),(ε) τύπου Langmuir με $Q_0 = 8 \text{ mg/g}$ και $\alpha_1 = 0.2 $ L/mg (Χρυσικόπουλος, 2013).	12
1.8	Κινητικά μοντέλα προσρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2013)	13
2.1	Σχηματική απεικόνιση των διάφορων συγκεντρώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο μο- ντέλο της συμμεταφοράς.	18
2.2	Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες παραμέτρους για το νέο μαθηματιχό μοντέλο συμμεταφοράς. Εδώ $ m Q{=}0.8~mL/min,$ χαι t $ m t_p{=}190~min.$	25

2.3	Διάγραμμα ισοϋψών αδιάστατων συγχεντρώσεων στο επίπεδο x-z, για ιούς (συμπαγές γραμμές) και κολλοειδή (διαχεχομμένες γραμμές), για την περίπτωση (a,b,c) συμμετα- φοράς, και (d,e,f) ανεξάρτητης μεταφοράς σε ένα τρισδιάστατο πορώδες μέσο, σε τρείς διαφορετιχούς χρόνους, στην θέση z=5 cm.	26
2.4	Τρισδιάστατα διαγράμματα αδιάστατων ίσο-επιφανειών ιών (μπλέ επιφάνειες) και κολλοειδών (καφέ επιφάνειες), μαζί με την προβολή διαγράμματος ισοϋψών του επιπέδου x-y στην θέση z=5 cm για σωματίδια συμπλόκων ιών-κολλοειδών (πράσινες ισοϋψείς). Εδώ t=20 min.	27
2.5	Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} απο πειράματα συμ- μεταφοράς με MS2 και KGa-1b που πραγματοποιήθηκαν απο τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντί- στοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).	29
2.6	Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} από πειράματα συμμε- ταφοράς με ΦΧ174 και KGa-1b που πραγματοποιήθηκαν από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντί- στοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν απο την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).	30
2.7	Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} από πειράματα συμμεταφο- ράς με MS2 και STx-1b που πραγματοποιήθηκαν απο τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).	31
2.8	Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} απο πειράματα συμμεταφοράς με ΦX174 και STx-1b που πραγματοποιήθηκαν από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).	32
3.1	Σχηματική απεικόνιση των διάφορων συγκεντρώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο μο- ντέλο της συμμεταφοράς	49
3.2	Σχηματική απεικόνιση των διανυσμάτων της βαρύτητας: (a) οριζόντια ροή, (b) προς τα πάνω ροή, και (c) προς τα κάτω ροή. Η γωνία β ($0^o \leq \beta \leq 180^o$) είναι μεταξύ της κυρίας ροής (x-διεύθυνση) και της διεύθυνσης της βαρύτητας.	51
3.3	Σύγκριση αναλυτικών (κυκλικά σύμβολα) και αριθμητικών λύσεων (καμπύλη γραμμή). Εδώ η χρονική περίοδος της πηγής είναι $t_p=8500~{ m hr},$ οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται σε θέση με συντεταγμένες: $x=60~{ m m},y=15~{ m m}$ και $z=15~{ m m}.$	57

3.4	Ανάλυση ευαισθησίας σε διάφορες παραμέτρους του πρόσφατα αναπτυγμένου μοντέλου συμμεταφοράς. Εδώ $t_p=8500~{ m hr.}$	61
3.5	Διάγραμμα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z για: (a) Ιούς, (b) κολλοειδή, και (c) συσσωματώματα ιών-κολλοειδών, κατά την διάρκεια συμμεταφοράς, όταν λαμβάνο- νται υπόψη οι επιδράσεις της βαρύτητας. Εδώ t=6900 hr, και y=15 m.	62
3.6	Διάγραμμα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z: (a-f) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σωματίδια κολλοειδών (διακεκομμένες γραμμές), και (g-l) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σύμπλοκα ιών-κολλοειδών (γραμμές με κουκκίδες) κατά την διάρκεια συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών υπό την επίδραση της βαρύτητας. Εδώ (a,g) $t=150$ hr, (b,h) $t=1050$ hr, (c,i) $t=2010$ hr, (d,j) $t=3000$ hr, (e,k) $t=5700$ hr, (f,l) $t=6900$ hr, και $y=15$ m	63
3.7	Διαγράμματα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z: (a-f) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σωματίδια κολλοειδών (διακεκομμένες γραμμές), (g-l) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σύμπλοκα ιών-κολλοειδών (γραμμές με κουκκίδες) κατά την διάρκεια συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών όταν η επίδραση της βαρύτητας δεν λαμβάνεται υπόψη. Εδώ (a,g) $t=150$ hr, (b,h) $t=1050$ hr, (c,i) $t=2010$ hr, (d,j) $t=3000$ hr, (e,k) $t=5700$ hr, (f,l) $t=6900$ hr, και $y=15$ m.	64
3.8	Τρισδιάστατα διαγράμματα ίσο-επιφανειών ιών (μπλέ επιφάνειες) και σύμπλοκα ιών- κολλοειδών (πράσινες επιφάνειες), μαζί με την προβολή ισοϋψών του επιπέδου x-y στην θέση z=15 m για σωματίδια κολλοειδών (καφές ισοϋψείς). Εδώ t=13000 hr	65
4.1	Τυχαίο πεδίο τρισδιάστατης, ισότροπης, χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων που παρουσιάζεται ως: (a) Ισοϋψείς σε καθορισμένες οριζόντιες (xy επιπέδου) φέτες, (b) Επιφανειακές ισοϋψείς με αφαίρεση ορθογώνιου πυρήνα και (c) Επιφανειακές ισοϋψείς του ορθογώνιου πυρήνα. Εδώ $\mu_{\alpha} = 0.0048$, $\sigma_{\alpha} = 0.0081$ ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$), $\zeta_{\alpha} = 120$ cm, $L_x = 600$ cm, $L_y = 300$ cm, και $L_z = 300$ cm.	83
4.2	Υλοποιήσεις τυχαίου πεδίου δύο διαστάσεων του, ισότροπου, χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων για διάφορες τιμές του συντελεστή διακύμανσης (CV) και μήκους συσχέτισης (ζ_{α}) . Εδώ μ_{α} =0.005, L_x =30 m, L_y =15 m	84
4.3	Σχηματική απεικόνιση των δύο υδροφορέων που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη: (a) υδροφορέας Aquifer-I, ένας δισδιάστατος υδροφόρος ορίζοντας με μήκος $L_x = 30$ m και πλάτος $L_y = 15$ m, b) υδροφορέας Aquifer-II, τρισδιάστατος υδροφόρος ορίζοντας μήκους $L_x = 6$ m, πλάτους $L_y = 3$ m και πάχους $L_z = 3$ m. Παρουσιάζονται εδώ επιπλέον τα αδιαπέραστα όρια, η κατεύθυνση ροής, καθώς και η θέση της σημειακής πηγής.	85

- 4.4 Μέσος όρος του συνόλου, της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής, $\langle M_{100}^s \rangle$, στη διαμήκη κατεύθυνση, της κατανομής συγκέντρωσης των ιών ως συνάρτηση του αριθμού των τυχαίων υλοποιήσεων του συντελεστή α , υποθέτοντας αντιστρέψιμη προσκόλληση: (a) στον ισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I σε χρόνο $t=1x10^3$ hr, (b) στον ισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I σε χρόνο $t=2x10^3$ hr, και (c) στον ανισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I δε χρόνο t=300 hr.
- 4.5 Απειχονίσεις ισοϋψών στο επίπεδο x-y, για συγχέντρωση αιωρούμενων ιών στον υδροφορέα Aquifer-I σε εφτά διαφορετιχούς χρόνους (t = 300, 800, 2000, 5000, 12000, 18000 xal 21000 hr), που αντιπροσωπεύουν: (a-g) γεωχημιχή ομοιογένεια (CV=0%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} \neq 0$), χαι (h-n) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη γεωμετριχή ετερογένεια ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} \neq 0$) χαι (o-u) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με μη αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} = 0$). Εδώ, $t_p=13000$ hr, $\mu_{r_{b-b^*}}=0.119$ 1/hr, $\mu_{r_{b^*-b}}=0.03$ 1/hr για την αντιστρέψιμη προσχόλληση.
- 4.6 Гіа точ іботроліко́ оброфорѓа Aquifer-II ($\zeta_{\alpha}=1.2 \text{ m}$), алеїхочі́беісі ібо-о́үхоυ үіа: (a) µ́іа алλή тυχάіа прауµатолої́ної тіς хωріка́ µетаβаλλόµеνης ало́боблу биукройбешч, (b) συγκέντρωση αιωρουµένων ιών, (c) συγκέντρωση ιών προσχολληµένων επάνω στο στερεό πορώδες, хаι (d) η υλοποίηση που παρουσιάζεται στο (a) µε τοµή στο y = 180 cm. Επίσης, οι απειχονίδεις ιδο-επιφανειών έχουν τµηθεί στο y = 180 cm για: (e) συγκέντρωση αιωρουµένων ιών χαι (f) συγκέντρωση ιών προσχολληµένων επάνω στο στερεό πορώδες. Εδώ, $\mu_{r_{b-b^*}} = 0.119 \text{ 1/hr}, \mu_{r_{b^*-b}} = 0.03 \text{ 1/hr}, CV = <math>\sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$, $t=1x10^4$ жаι $t_p = 8x10^3 \text{ hr}.$
- 4.7 Алеіхо́чіση με την χρήση ίσο-όγχων χαι ίσο-επιφανών, της συγχέντρωσης ιών σε ισότροπο υδροφορέα Aquifer-II, σε τρεις διαφορετιχές χρονιχές στιγμές για: (a, b) μία μοναδιχή τυχαία υλοποίηση της χωριχά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγχρούσεων, (c-h, o-t) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} \neq 0$), και (i-n, u-z) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} = 0$). Η υλοποίηση που παρουσιάζεται στο (a) παρουσιάζεται επίσης στο (b) με τομή στο y = 180 cm. Οι αναπαραστάσεις ισο-επιφανειών της συγχέντρωσης αιωρούμενου ιού (c-e, i-k) παρουσιάστηχαν επίσης σε (f-h, l-n) με τομή στο y = 180 cm. Οι απειχονίσεις της συγχέντρωσης ιών που είναι προσχολλημένοι επάνω στο στερεό πορώδες χαι παρουσιάζονται στα (o-q, u-w) φαίνονται επίσης στα (r-t, x-z) με τομή y=180 cm. Εδώ, $\zeta_{\alpha}=1.2$ m, $t_p=8x10^3$ hr.

89

91

- 4.8 Απειχονίζεται η χρόνο-ιστορία: της πρώτης χανονιχοποιημένης χωριχής ροπής, στη διαμήχη χατεύθυνση του βαχτηριοφάγου MS2; των λόγων mR, mR(C^*) χαι MR στο δισδιάστατο Aquifer-I υπό γεωχημικά ομοιογενείς και ετερογενείς συνθήκες, υποθέτοντας: (a,b) αντιστρέψιμη προσχόλ
ληση χαι ισότροπη ($\zeta_{lpha}{=}6~{
 m m}$) γεωχημική ετερογένεια, (c,d) αντιστρέψιμη προσχόλληση και ανισότροπη ($\zeta_{\alpha x}=15~{
 m m},~\zeta_{\alpha y}=6m$) γεωχημική ετερογένεια και (e,f) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη $(\zeta_{\alpha}=6\ m)$ γεωχημική ετερογένεια. Εδώ, $t_p=2x10^3$ hr, $CV=\sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha}=0$ % για τη γεωχημική ομοιογένεια και $CV{=}50~\%$ για τη γεωχημική ετερογένεια. 954.9 Απειχονίζεται η χρόνο-ιστορία της πρώτης χανονιχοποιημένης χωριχής ροπής στη διαμήκη διεύθυνση του βακτηριοφάγου MS2 (ιός), $M_{100}^{s-(h)}$, και των λόγων mR, mR(C*), χαι MR στο τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II χάτω από γεωχημιχά ομοιογενείς χαι ετερογενείς συνθήχες: (a, b) αντιστρέψιμης προσχόλλησης χαι ισότροπης (ζ_{lpha} =1.2 m) γεωχημικής ετερογένεια, (c,d) αντιστρέψιμης προσκόλλησης και ανισότροπης $(\zeta_{\alpha x})$ $=0.24 \text{ m}, \zeta_{\alpha y}=1.2 \text{ m}, \zeta_{\alpha z}=1.2 \text{ m})$ γεωχημικής ετερογένειας, και (e,f) μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης και ισότροπης γεωχημικής ετερογένειας (ζ_{α} =1.2 m). Εδώ, t_p =300 hr, $CV{=}\sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha}{=}0\%$ για γεωχημική ομοιογένεια, και $CV{=}170\%$ για γεωχημική ετερογένεια. 97 4.10 Παρουσιάζεται η εξέλιξη του λόγου MR ως συνάρτηση του χρόνου, για μεταφορά του MS2 σε ισότροπο υδροφορέα Aquifer-I, για τρεις διαφορετικούς συντελεστές διακύμανσης ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 50\%$ (συμπαγής γραμμή), 100% (διακεκομμένη γραμμή), και 170%(γραμμή με τελείες)). Εδώ, $t_p = 2 \times 10^3$ hr. 984.11 Χρονική εξέλιξη των λόγων $S_{ii}^2 R$ για την μεταφορά του MS2 στον υδροφορέα Aquifer-II, υποθέτοντας: (a) αντιστρέψιμη προσχόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη γεωχημική ετερογένεια και (c) μη αντιστρέψιμη προσχόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια. Εδώ, $t_p=300~{
 m hr}, CV=\sigma_{lpha}/\mu_{lpha}=0\%$ για γεωχημική ομοιογένεια και CV = 170% για γεωχημική ετερογένεια. 99 4.12 Χρονιχή εξέλιξη των λόγων $D_{ii}R$ για την μεταφορά του MS2 στον υδροφορέα Aquifer-II, υποθέτοντας: (a) αντιστρέψιμη προσχόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη γεωχημική ετερογένεια και (c) μη αντιστρέψιμη προσχόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια. Εδώ, $t_p=300$ hr, $CV=\sigma_{lpha}/\mu_{lpha}=0\%$ για γεωχημική ομοιογένεια και CV = 170% για γεωχημική ετερογένεια. 100 4.13 Παρουσιάζεται η συμπεριφορά των λόγων $mR, mR(C^*), MR, S^2_{ii}R$, και $D_{ii}R$ για την μεταφορά του MS2 στον δισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-I ως συνάρτηση: (a-c)

4.14	Παρουσιάζεται η εξέλιξη του λόγου MR στο χρόνο, για διαφορετικό αριθμό τυχαίων πεδίων που χρησιμοποιήθηκαν, στο δισδιάστατο ανισότροπο υδροφορέα Aquifer-I. Εδώ $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 50\%$, $\zeta_{\alpha x} = 15$ m, $\zeta_{\alpha y} = 6$ m, και $t_p = 2000$ hr
5.1	Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ κολλοειδών εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (Φ _{vdw} είναι η ενέργεια ελκτικών δυνάμεων Van der Waals και Φ _H είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης) (Χρυσικόπουλος, 2013).
5.2	Παρουσιάζεται η δομή ενός χολλοειδούς σύμφωνα με την θεωρεία DVLO, χαθώς χαι ένα διάγραμμα ηλεχτριχού δυναμιχού σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού (Χρυσιχόπουλος, 2013).
5.3	Παρουσιάζεται η δομή ενός κολλοειδούς σύμφωνα με την θεωρεία DVLO, καθώς και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού (Χρυσικόπουλος, 2013).
5.4	Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ α) μιας σφαίρας και μιας επιφάνειας, β) μεταξύ δύο σφαιρών. Το σύμβολο "1" αντιπροσωπεύει το πρώτο σώμα που αλληλεπιδρά ενώ το σύμβολο "3" είναι το δεύτερο σώμα αλληλεπίδρασης. Το σύμβολο "2" είναι το μέσω αλληλεπίδρασης (Χρυσικόπουλος, 2013)
5.5	Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαίρας-σφαίρας και σφαίρας- επιφάνειας συναρτήσει απόστασης διαχωρισμού h. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τα ακόλουθα αριθμητικά δεδομένα: $T = 298 K$, $\sigma_{Born} = 0.5 nm$, $r_p = r_{p_1} = 13 nm$, $i_s = 0.0001 \frac{mol}{L}$, $N_A = 6.022 \ 10^{-23} \frac{par}{mol}$, $e_c = 1.60210^{-19} C$, $K_B = 1.38 \ 10^{-23} \frac{J}{K}$, $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 78.4$, $\varepsilon_0 = 8.85 \ 10^{-12} \frac{C^2}{Jm}$, $\lambda_w = 10^{-7} m$, $\zeta_p = \zeta_{p_1} = -31.78 mV$ και $\zeta_s = \zeta_{p_2} = 20.5 mV$, $A_{123} = 7.510^{-21} J$ (Χρυσικόπουλος, 2013)
5.6	Διάγραμμα ροής της μεθόδου επίλυσης του μοντέλου νάνομεταφοράς
5.7	Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρου- μένων μονομερών νανοσωματιδίων [nop]; (i) στο χρόνο (a,b,c) για $x = 0.1$ m, $x = 0.3$ m και $x = 0.6$ m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο $t = 50$ hr, $t = 400$ hr, $t = 500$ hr, αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (κυκλικά σύμβολα) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός αντιστρέψιμης προσκόλλησης είναι στα- θερός $r_{k-k*}(r) = 0.1252$ 1/hr και ανεξάρτητος του μεγέθους σωματιδίων. Είναι δε κοινός και για τα δυο μοντέλα. Εδώ $r_{k*}(r)_{-k} = 0.03$ 1/hr και $t_p = 450$ hr
	· IV' IV · E

- 5.8 Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων; (i) στο χρόνο (a,b,c) για x = 0.1 m, x = 0.3 m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο t = 50 hr, t = 400 hr, t = 500 hr, αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (διαχεχομμένες γραμμές) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός αντιστρέψιμης προσχόλησης είναι $r_{k-k*(r)} = 0.1252$ 1/hr για το απλό μοντέλο, ενώ η τιμή του μεταβάλλεται στο μοντέλο των νανοσωματιδίων, ξεχινώντας όμως από την τιμή $r_{k-k*(r)} = 0.1252$ 1/hr για το απλό μοντέλο των τιμή του μεταβάλλεται στο μοντέλο των νανοσωματιδίων πρόλοιπες φάσεις περιγράφονται από την θεωρεία CFT). Εδώ $r_{k*(r)-k} = 0.03$ 1/hr και $t_p = 450$ hr.
- 5.9 Παρουσιάζονται αποτελέσματα αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_k \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων νανοσωματιδίων για τρεις διαφορετικές κλάσεις (a,b,c) με διάμετρο d_k =20 nm, d_k =40 nm, και d_k =61 nm, αντίστοιχα, στον χρόνο. Επιπλέον για κάθε κλάση δίνονται αποτελέσματα σε τρεις διαφορετικές θέσεις στον χώρο: x=0.1 m, x=0.3 m και x=0.6 m. Το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εφαρμόσθηκε στον Aquifer-I με ρυθμό αντιστρέψιμης προσκόλλησης της πρώτης κλάσης να είναι $r_{k-k*(r)}$ =0.1252 1/hr, ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός των υπολοίπων κλάσεων δίνεται από την θεωρεία CFT. Εδώ $r_{k*(r)-k}$ =0.03 1/hr και t_p =450 hr.

- 5.12 Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων; (i) στο χρόνο (a,b,c) για x = 0.1 m, x = 0.3 m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο t = 50 hr, t = 400 hr, t = 500 hr,αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (διακεχομμένες γραμμές) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός προσχόλλησης είναι $r_{k-k*^{(i)}} = 0.1252 \text{ l/hr}$ για το απλό μοντέλο, ενώ η τιμή του μεταβάλλεται στο μοντέλο των νανοσωματιδίων, ξεχινώντας όμως από την τιμή $r_{k-k*^{(i)}} = 0.1252 \text{ l/hr}$ για την πρώτη χλάση (ενώ οι υπόλοιπες χλάσεις περιγράφονται από την θεωρεία CFT). Εδώ $r_{k-k*^{(r)}} = 0 \text{ l/hr}, r_{k*^{(r)}-k} = 0 \text{ l/hr}$ χαι τροσχόλλησης νανοσωματιδίων επάνω στο πορώδες του υδρο-

Κατάλογος πινάκων

1.1	Συντελεστές μοριαχής διάχυσης σε νερό για διάφορα ιόντα στους 250 C (Υιοθετημένο από τους Χρυσικόπουλος (2013); Yuan-Hui and Gregory (1974)).	3
1.2	Εμπειρικές συσχετίσεις του συντελεστή διαμήκης τάσης διασποράς για διάφορα πετρώ- ματα. Υιοθετημένο από τους Χρυσικόπουλος (2013); Schulze-Makuch (2005)	7
2.1	Φ υσιχών παραμέτρων πειράματος συμμεταφοράς *	37
2.2	Παράμετροι για τα πειράματα συμμεταφοράς	38
2.3	Τιμές παραμέτρων για την αριθμητική λύση	39
3.1	Περιορισμοί που επιβλήθηκαν κατά την επίλυση του αριθμητικού μοντέλου	57
3.2	Παράμετροι μοντέλου συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών.	58
4.1	Παράμετροι μοντέλου μεταφοράς εντός ετερογενούς υδροφορέα	.04
5.1	Παράμετροι μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων.	.45

κεφαλαίο 1

Βασικές έννοιες μεταφοράς μάζας

1.1 Περίληψη

Στο παρών κεφάλαιο παρουσιάζονται συνοπτικά βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος (π.χ. διάχυση, μεταγωγή, προσκόλληση κτλπ...) οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν εκτενώς κατά την κατασκευή των μαθηματικών μοντέλων που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια.

1.2 Διάχυση (Diffusion)

Ο Robert Brown παρατήρησε για πρώτη φορά το 1827 ότι πολύ μικρά σωματίδια αιωρούμενα στον αέρα ή στο νερό βρίσκονται σε μία συνεχή τυχαία κίνηση. Αργότερα ο Thomas Graham (1805-1869) προσδιόρισε ότι η διάχυση των αερίων είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας ή του μοριακού βάρους των αερίων. Η πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη διάχυσης διαλυμένων στο νερό συστατικών έγινε από τον Adolf Fick. Η εργασία του Fick για την μελέτη διάχυσης δημοσιεύθηκε το 1855 και ορίζει ότι:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1.1}$$

Όπου:

 \mathbf{J} =Ροη μάζας ανά μονάδα επιφάνειας $[\frac{M}{tL^2}]$ D=Συντελεστής μοριαχής διάχυσης $[L^2/t]$ C=Συγχέντρωση του διαλυμένου στο νερό συστατιχού $[\frac{M}{L^3}]$ Ο νόμος αυτός δηλώνει ότι το διαλυμένο στο νερό συστατικό διαχέεται (δηλαδή κινείται σε σχέση με το διάλυμα ή μίγμα) προς την κατεύθυνση της αρνητικής βαθμίδας της συγκέντρωσης (δηλαδή από περιοχές με μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αυτές με μικρότερη συγκέντρωση, γι' αυτό υπάρχει και το "-", ώστε να δίδεται θετική ροή μάζας), ακριβώς όπως το νερό κινείται σε ένα πορώδες προς την κατεύθυνση της αρνητικής υδραυλικής κλίσης (νόμος Darcy). Όπως είναι φανερό από την εξ. (1.1) εάν δεν υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης τότε και προφανώς δεν υπάρχει ροή μάζας. Η διάχυση είναι διεργασία, που λαμβάνει χώρα εξαιτίας της τυχαίας κίνησης των μορίων (Random molecular motion), σύμφωνα με την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα σημείο στο επόμενο (βλέπε Σχήμα 1.1). Συνεπώς και ο συντελεστής μοριακής διάχυσης "D" θα εξαρτάται από την τυχαία κίνηση των μορίων. Σε κάθε περίπτωση όμως δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση μεταφοράς. Ο Fick στην εξίσωσή του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας (Πίνακας 1.1) αλλά και από την τυχαία χίνηση των μορίων. Σε κάθε υπόψη την επίδραση που έχει η αλλαγή θερμοκρασίας και πίεσης ή άλλης δύναμης που συνεισφέρει στην μεταφορά μάζας, στην διάχυση. Επιπλέον στο Σχήμα 1.2 φαίνεται ότι η διάχυση με ύπαρξη στροβίλων αυξάνει την τιμή του συντελεστή μοριαχής διάχυσης "D".



Σχήμα 1.1: Σχηματική παρουσίαση μίξης δύο ουσιών σε τρείς φάσεις, μέσω διάχυσης.

Οι Stoke και Einstein ανέπτυξαν μια θεωρητική σχέση εξ. (1.2) (Einstein, 1956) η οποία περιγράφει τον συντελεστή διάχυσης "D" που όμως τώρα εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα η σχέση αυτή αναφέρεται στην διάχυση αραιών διαλυμάτων σφαιρικών αιωρουμένων κολλοειδών σωματιδίων Α σε ρευστό B.

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{3\pi\mu_B d_p} \tag{1.2}$$

Όπου: K_B =είναι η σταθερά Boltzmann,



Σχήμα 1.2: Συντελεστές μοριαχής διάχυσης σε διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα (Χρυσικόπουλος, 2013; Lerman, 1971).

T=Aπόλυτη θερμοχρασία, μ_B=είναι το δυναμικό ιξώδες του ρευστού B, $d_p{=}{\rm E}$ ίναι η διάμετρος των διαχεόμενων σωματιδίων.

Αργότερα ο Fick εξέδωσε τον δεύτερο νόμο του, ο οποίος περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης λόγω διάχυσης σε συνάρτηση του χρόνου σε καρτεσιανές συντεταγμένες με σταθερό συντελεστή μοριακής διάχυσης εξ. (1.3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.3}$$

Κατιόν	D $(10^{-6} cm^2/s)$	Ανιόν	D $(10^{-6} cm^2/s)$
Υδρογόνο, H^+	93,1	Υδροξείδιο, OH^-	52,7
Νάτριο, Na^+	$13,\!3$	$Φ$ θόριο, F^-	$14,\! 6$
Κάλιο, K^+	$19,\! 6$	Χλώριο, CF-	$20,\!6$
Μαγνήσιο, Mg^{2+}	7,06	Βρώμιο, Br^-	20,1
Ασβέστιο, Ca^{2+}	$7,\!93$	Υδρο θειικό, HS^-	$17,\!3$
Μαγγάνιο, Mn^{2+}	$6,\!88$	Δ ισανθρακικό, HCO_3^-	11,8
Σίδηρος, Fe^{2+}	7,19	Ανθρακικό, CO_3^{2-}	9,55
Σίδηρος, Fe^{3+}	6,07	Θειικό, SO_4^{2-}	10,7

Πίναχας 1.1: Συντελεστές μοριαχής διάχυσης σε νερό για διάφορα ιόντα στους 250 C (Υιοθετημένο από τους Χρυσιχόπουλος (2013); Yuan-Hui and Gregory (1974)).

Αντίστοιχα ο δεύτερος νόμος του Fick για κυλινδρικές συντεταγμένες με σταθερό και μεταβλητό συντελεστή μοριακής διάχυσης δίνεται από την εξ. (1.4):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right] \tag{1.4}$$

1.3 Υδροδυναμική διασπορά (Hydrodynamic dispersion)

Η υδροδυναμική διασπορά είναι το φαινόμενο στο οποίο δυο αναμίξιμα υγρά εκτοπίζουν το ένα το άλλο μέσα σε ένα πορώδες μέσο. Ουσιαστικά στην διασπορά η μεταφορά της διαλυμένης ουσίας, από ένα σημείο στο άλλο, βασίζεται όχι μόνο στην διάχυση αλλά και στην ροή (κεκτημένη ταχύτητα) που έχει ο διαλύτης. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ρύπου σε διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογη του χρώματος της ζώνης κάλυψης. Στην πρώτη περίπτωση (α) η συγκέντρωση του ρύπου είναι σταθερή και απλά μετατοπίζεται στον χώρο ενώ στην δεύτερη περίπτωση (β) ο ρύπος όχι μόνο μεταφέρεται αλλά και εξαπλώνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση του (Χρυσικόπουλος, 2010).



Σχήμα 1.3: Μεταφορά ρύπου με στιγμιαία εισαγωγή σε δισδιάστατο υδροφορέα.

Πιο αναλυτικά η υδροδυναμική διασπορά εξαρτάται από ένα συνδυασμό φυσικοχημικών και μηχανικών διεργασιών. Οι φυσικοχημικές διεργασίες αποτελούνται από την διάχυση (μεταφορά μάζας λόγω κλίσης συγκέντρωσης) που βασίζεται στην τυχαία κίνηση των μορίων. Ενώ οι μηχανικές διεργασίες αποτελούνται από κινηματικούς και δυναμικούς μηχανισμούς, οι οποίοι προκαλούνται από την ανομοιόμορφη ταχύτητα διήθησης στην κλίμακα των πόρων, μέσα στο ανομοιόμορφο χώρο των διάκενων του υδροφορέα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ ο συντελεστής μοριακής διάχυσης δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση της ροής (είναι ίδιος σε όλες τις διευθύνσεις), η υδροδυναμική διασπορά εξαρτάται. Τελικά μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η υδροδυναμική διασπορά D_y είναι ίση με την αποτελεσματική διάχυση D_e και την μηχανική διασπορά D_m , εξ. (1.5):

$$D_y = D_e + D_m \tag{1.5}$$

Ο συντελεστής αποτελεσματικής διάχυσης χρησιμεύει στο να αποδοθεί καλύτερα το φαινόμενο της διάχυσης στην πραγματικότητα. Όπως είναι προφανές όταν διαχέεται ένα υγρό, οι τροχιές που διαγράφουν τα ιόντα του καθορίζονται από το ίδιο το υγρό. Αντίθετα η ύπαρξη και άλλων σωματιδίων (πχ. κόκκοι άμμου) επιβάλουν διαφορετικές τροχιές στον διαχεόμενο ρύπο. Τώρα τα ιόντα αναγκάζονται να κάνουν πιο μεγάλες διαδρομές γύρω από τους κόκκους Σχήμα 1.4 και η διάχυση περιορίζεται μόνο στα διάκενα του πορώδους μέσου. Όλα τα παραπάνω συνηγορούν στο ότι ο πραγματικός συντελεστής διάχυσης θα είναι μικρότερος στην δεύτερη περίπτωση. Έτσι ορίζεται το δαιδαλώδες των πόρων (tortuosity) τ:

$$\tau = \left(\frac{L_t}{L_c}\right)^2 \tag{1.6}$$

και ο συντελεστής αποτελεσματικής διάχυσης De:

$$D_e = \frac{D}{\tau} \tag{1.7}$$

Όπως προκύπτει και από το Σχήμα 1.4 το πραγματικό μήκος L_t είναι πάντα μεγαλύτερο από το χαρακτηριστικό μήκος L_c , οπότε και το δαιδαλώδες "τ" είναι πάντα μεγαλύτερο της μονάδας. Συνεπώς από εξ. (1.7) $D_e < D$.

Σωματίδιο Πορώδες μέσο

Σχήμα 1.4: Πραγματική διαδρομή ιόντος μέσα σε πορώδες μέσο L_c και χαρακτηριστικό μήκος διαδρομής L_t .

Ο D_m συντελεστής μηχανικής διασποράς εκφράζεται ως $D_m = AU$. Για ένα ανισότροπο πορώδες μέσο στις 3 διαστάσεις, όπου η κύρια κατεύθυνση της μέσης ενδοπορώδους ταχύτητας συμπίπτει με τον άξονα του συστήματος των συντεταγμένων, η εξίσωση αυτή παίρνει την μορφή (Bear, 1979):

$$D_m = AU = \begin{bmatrix} a_L U & 0 & 0\\ 0 & a_T U & 0\\ 0 & 0 & a_T U \end{bmatrix}$$
(1.8)

Όπου Α είναι ο τανυστής τάσης διασποράς, α_L είναι η διαμήχης τάση διασποράς και α_T είναι η εγκάρσια τάση διασποράς. Τελικά με την χρήση των εξ. (1.5), (1.7) και (1.8) οι συντελεστές διαμήχης και εγκάρσιας υδροδυναμικής διασποράς D_L, D_T , αντίστοιχα γράφονται:

$$D_L = D_e + a_L U \tag{1.9}$$

$$D_T = D_e + a_T U \tag{1.10}$$

Συνεπώς για την περίπτωση όπου η κύρια κατεύθυνση της μέσης ενδοπορώδους ταχύτητας συμπίπτει με τον άξονα του συστήματος συντεταγμένων ισχύει ότι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς είναι ένας διαγώνιος τανυστής της μορφής (Bear, 1979):

$$D = \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 & 0\\ 0 & D_{yy} & 0\\ 0 & 0 & D_{zz} \end{bmatrix}$$
(1.11)

Όπου τελικά $D_{xx} = D_L, D_{yy} = D_T$ και $D_{zz} = D_T$. Δηλαδή η κυρίως διαμήκης κατεύθυνση θεωρείται η Χ'Χ ενώ οι εγκάρσιες κατευθύνσεις είναι οι Υ'Υ και Ζ'Ζ. Διαφορετικά για να περιγραφεί ο συντελεστής D θα χρειαζόταν ένας τανυστής εννιά όρων της μορφής:

$$D = \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix}$$
(1.12)

Οι Schulze-Makuch (2005) συγχέντρωσαν πειραματικά δεδομένα από πολλές μελέτες για διαφορετικά πετρώματα και πρότειναν εμπειρικές συσχετίσεις σε συνάρτηση της κλίμακας του πεδίου. Αυτές φαίνονται στον Πίνακας 1.2

Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς εξαρτάται από την κλίμακα του πεδίου όπως έχει αποδειχθεί από δεδομένα πολλαπλών εργασιών. Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα για την διαμήκη τάση διασποράς από διάφορες μελέτες πεδίου που έχουν δημοσιευτεί στην διεθνή βιβλιογραφία, όπως τελικά συγκεντρώθηκαν από τους (Gelhar, 1986; Gelhar et al., 1992; Schulze-Makuch,

Πέτρωμα	Εμπειριχή συσχέτιση
Μη-στερεοποιημένα πετρώματα	$a_L = 0.085(L)^{0.81}$
(unconsolidated sediments)	
Ψαμμίτες	$a_L = 0.01(L)^{0.92}$
(sandstones)	
Ανθρακικά πετρώματα	$a_L = 0.80(L)^{0.40}$
(carbonates)	
Βασάλτες	$a_L = 0.15(L)^{0.61}$
(basalts)	
Γρανίτες	$a_L = 0.21(L)^{0.51}$
(granites)	

Πίναχας 1.2: Εμπειριχές συσχετίσεις του συντελεστή διαμήχης τάσης διασποράς για διάφορα πετρώματα. Υιοθετημένο από τους Χρυσιχόπουλος (2013); Schulze-Makuch (2005).

2005). Παρατηρείται ότι ο συντελεστής *a*_L αυξάνει με την αύξηση της κλίμακας του πεδίου. Η εξάρτηση του *a*_L στην κλίμακα του πεδίου αποδίδεται στην ύπαρξη τοπικών ανομοιογενειών (Χρυσικόπουλος, 2010).



Σχήμα 1.5: Διαμήκης τάση διασποράς από διάφορες μελέτες στο πεδίο οι οποίες έχουν συγκεντρωθεί από τους (Χρυσικόπουλος, 2013; Gelhar, 1986; Gelhar et al., 1992; Schulze-Makuch, 2005). Η αξιοπιστία των δεδομένων αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους των συμβόλων.

Ένα χρήσιμο μέγεθος στην μεταφορά διαλυμένης μάζας είναι ο συντελεστής επιβράδυνσης "R"

(retardation factor) εξ. (1.13). Αυτός ισούται με τον λόγο της ενδοπορώδους ταχύτητας U, ως προς την ταχύτητα της διαλυμένης ουσίας στην υδατική φάση U_c .

$$R = \frac{U}{U_c} \tag{1.13}$$

Ο συντελεστής R παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας καθώς είναι φανερό ότι η ταχύτητα της διαλυμένης ουσίας είναι πάντα μικρότερη από την ενδοπορώδη ταχύτητα. Θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι εξαιτίας της διάχυσης προσδίδεται στην U_c μια επιπλέον ώθηση (ταχύτητα U_D) η οποία θα μπορούσε τελικά να υπερβεί την ενδοπορώδη ταχύτητα U. Στην πραγματικότητα όμως η μεταφορά διαλυμένης ουσίας λόγω μεταγωγής είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν εξαιτίας της διάχυσης χαι γι'αυτό θεωρείται ότι η συνεισφορά της στην ταχύτητα U_c είναι αμελητέα σε σχέση με την ενδοπορώδη ταχύτητα U (εξ. (1.14)-(1.16)).

$$U_c = U_D + U \tag{1.14}$$

$$\frac{U_D}{U} \ll 1 \tag{1.15}$$

Και συνεπώς από τις εξ. (1.14) και εξ. (1.15) προκύπτει:

$$U_c \le U \tag{1.16}$$

Επιπλέον υπάρχουν δυο αχόμα εξαιρέσεις στις οποίες το R<1. Η πρώτη συμβαίνει όταν έχουμε όχι μόνο μεταφορά διαλυμένης ουσίας αλλά χαι παραγωγή αυτής. Όποτε όταν ανιχνεύουμε συγχεντρώσεις, για να εχτιμήσουμε την ποσότητα της μάζας που μεταφέρθηχε (ώστε τελικά να βρούμε την ταχύτητα U_c), χωρίς να το θέλουμε έχουμε συνυπολογίσει χαι την συγχέντρωση που οφείλεται στην παραγωγή. Με αυτόν το τρόπο η ταχύτητα U_c είναι τεχνητά αυξημένη και ξεπερνά την ταχύτητα μεταφοράς U, χωρίς όμως αυτό να ισχύει στην πραγματικότητα. Δεύτερη περίπτωση είναι όταν υπάρχει μεταφορά αιωρούμενων στερεών. Όπως έχει αποδειχτεί από εργασίες (James and Chrysikopoulos, 2003) τα αιωρούμενα στερεά μέσα σε χλειστό αγωγό προτιμούν να ταξιδεύουν στο χέντρο αυτού χαι με ταχύτητες μεγαλύτερες από την μέση ταχύτητα μεταφοράς του νερού U. Έτσι εδώ πραγματικά το R μπορεί να έχει τιμή μιχρότερη της μονάδας.

1.4 Προσρόφηση (Adsroption)

1.4.1 Γενικές ιδιότητες προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μίας διαλυμένης ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια στερεών που αποτελούν το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων. Η προσρόφηση χωρίζεται σε δυο μεγάλες κατηγορίες

- 1. Ισόθερμη.
- 2. Κινητική.

Στην πρώτη κατηγορία οι συνθήκες όπως θερμοκρασία και πυκνότητα, παραμένουν σταθερές. Εδώ η διαλυμένη ποσότητα ρύπου έχει την δυνατότητα μόνο να προσροφηθεί χωρίς να μπορεί ποτέ να επιστρέψει σε διαλυμένη μορφή. Ακόμα η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με την ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου μεταφοράς των ρύπων. Συνεπώς δεν υπάρχει ανάγκη να γίνει περιγραφή του φαινομένου στον χρόνο. Αντίθετα στην δεύτερη κατηγορία οι συνθήκες δεν παραμένουν σταθερές. Ένα μέρος της προσροφημένης ποσότητα ρύπου δύναται να μετατραπεί ξανά σε διαλυμένη μορφή καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο. Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών μπορεί να συγκριθεί με το φαινόμενο μεταφοράς ρύπων και γι' αυτό επιβάλλεται να γίνει περιγραφή του φαινομένου αυτώ και γι' αυτό επιβάλλεται να μου παίρνουν μέρος στην προσρόφηση, αυτή μπορεί να χωριστεί σε τρείς κατηγορίες:

- 1. Φυσική προσρόφηση
- 2. Χημική προσρόφηση
- 3. Εναλλαγή ιόντων

Στην φυσική αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών. Οι προσροφημένοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο πάνω στον προσροφητή αλλά μπορούν και κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτό. Υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργηθούν πολλές στρώσεις η μια πάνω στην άλλη (βλέπε Σχήμα 1.6) οι οποίες τελικά στηρίζονται στην επιφάνεια του στερεού. Εάν το επιτρέψουν οι συνθήκες (χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας) η προσροφημένη ουσία έχει την δυνατότητα να ελευθερωθεί από τον προσροφητή και να ξανά επιστρέψει σε διαλυμένη μορφή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εκρόφηση. Στην χημική αναπτύσσονται αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και του προσροφητή και οδηγούν στον σχηματισμό χημικών ενώσεων. Εξαιτίας αυτού οι προσροφημένοι ρύποι δεν μπορούν να κινούνται ελευθέρα επάνω στα στερεά ούτε μπορούν να σχηματίζουν πολλαπλά στρώματα. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή γεμίσει τελείως τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά παντελώς (βλέπε Σχήμα 1.6). Η χημική προσρόφητη.

Στην εναλλαγή ιόντων (βλέπε Σχήμα 1.6) ένα ιόν από την επιφάνεια του προσροφητή εναλλάσσεται με ένα η περισσότερα ιόντα της διαλυμένης ουσίας (ίσης αξίας). Η προσρόφηση αυτού του είδους οφείλεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν εξαιτίας του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ του ρύπου και του προσροφητή.



Σχήμα 1.6: Κατηγορίες προσρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2013)

1.4.2 Μαθηματικές σχέσεις ισόθερμης προσρόφησης

Υπάρχουν αρχετά μοντέλα στην βιβλιογραφία που περιγράφουν διαφορετικά είδη προσρόφησης. Τα πιο γνωστά είναι η "γραμμική ισοθερμική προσρόφηση, η "ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich" και η "ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir".

Η γραμμική ισοθερμική προσρόφηση Σχήμα 1.7 δίδεται από τον τύπο:

$$C^* = K_d C_{eq} \tag{1.17}$$

 $C^*=$ η συγκέντρωση της προσροφημ ένης ουσίας $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{στερεών}}].$

 K_d = συντελεστής κατανομής μάζας (distribution coefficient) [$L^3_{
m peυστού}/M_{\sigma ext{τερεών}}$].

 C_{eq} =συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην κατάσταση ισορροπίας [$M_{\sigma \tau \epsilon
m p \epsilon \omega \nu}/L^3_{
m p \epsilon
m u \sigma \tau o \omega}$].

Η Ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir Σχήμα 1.7 δίδεται από τον τύπο εξ. (1.18).

$$C^* = \frac{Q^0 a_1 c_{eq}}{1 + a_1 c_{eq}} \tag{1.18}$$

 $c^*=$ η συγχέντρωση της προσροφημένης ουσίας $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{στερεών}}].$

 $Q^0=$ είναι η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στα στερεά [${
m M}_{\rm oubiac}/{
m M}_{
m stepeint}$].

 a_1 =εμπειρική σταθερά η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης (ενθαλπία προσρόφησης) $[L^3/M_{\text{ουσίας}}].$

 C_{eq} =συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην κατάσταση ισορροπίας $[M_{outing}/L^3_{
m peustou}]$.

Η ισοθερμική προσρόφηση Σχήμα 1.6 τύπου Freundlich εξ. (1.19):

$$C^* = K_f C_{eq}^m \tag{1.19}$$

 $C^*=$ η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας $[{\rm M}_{\rm ousiac}/{
m M}_{
m stereώv}].$

 K_f =σταθερά [($L^3_{
m
ho}$ ευστού)^m/($M_{
m στερεών}$ ($M_{
m ousiac}$)^{m-1})].

 C_{eq} =συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στην κατάσταση ισορροπίας $[M_{ousiac}/L^3_{
m peuστoύ}].$

m= εκθέτης.

1.4.3 Μαθηματικές σχέσεις κινητικής προσρόφησης

Στην κινητική προσρόφηση τα πιο γνωστά μοντέλα παρατίθεται Σχήμα 1.8. Όπου α, α₁, α₂, n είναι εμπειρικές σταθερές ή συντελεστές παλινδρόμησης (regression coefficients) που εξαρτώνται από το σύστημα της διαλυμένης στο νερό ουσίας και των στερεών, θ είναι το πορώδες, c_g είναι η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση σε άμεση επαφή με το στερεό προσροφητή, k, k₁, k₂ είναι συντελεστές ρυθμού αντίδρασης και φ_s είναι το κλάσμα των περιοχών προσρόφησης που καταλαμβάνονται από τη διαλυμένη στο νερό ουσία.

Χρησιμοποιώντας μοντέλο χινητιχής προσρόφησης σε συνδυασμό με αποδόμηση τότε θα πάρουμε:

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C^*(t, x, y, z)}{\partial t} = K_1 C(t, x, y, z) - K_2 \frac{\rho}{\theta} C^*(t, x, y, z) - \lambda^* \frac{\rho}{\theta} C^*(t, x, y, z)$$
(1.20)

Με λ^* συντελεστής αποδόμησης προσροφημένης ουσίας, C συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας και C^* συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας, $\rho = \eta$ πυκνότητα του πορώδους, $\theta =$ το πορώδες του στερεού, $K_1, K_2 =$ συντελεστές ρυθμού αντίδρασης.


Σχήμα 1.7: Ισόθερμες προσροφήσεις: (α) γραμμική με $K_d = 1.6$ (L/g), (β) και (γ) τύπου Freundlich με $K_r = 1.6$ (L/g) και m=0.7, και (δ),(ε) τύπου Langmuir με $Q_0 = 8$ mg/g και α_1 =0.2 L/mg (Χρυσικόπουλος, 2013).

Τέλος οι φυσικοχημικές ιδιότητες των προσροφημένων ουσιών που καθορίζουν τον βαθμό προσρόφησης τους είναι οι εξής:

- 1. Φυσική προσρόφηση
- 2. Η οξύτητα ή βασικότητα της ένωσης
- 3. Η διαλυτότητα στο νερό
- 4. Η κατανομή του φορτίου στα οργανικά κατιόντα
- 5. Η πολικότητα των μορίων

Όνομα	Μαθηματικό μοντέλο
Γραμμική αντιστρέψιμη (linear reversible)	$\frac{\mathrm{d}c^*}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{k_1}\theta}{\mathrm{\rho_b}}\mathrm{c} - \mathrm{k_2}\mathrm{c}^*$
Μη-γραμμική αντιστρέψιμη (nonlinear reversible)	$\frac{\mathrm{d}c^*}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{k_1}\theta}{\mathrm{\rho_b}}\mathrm{c^n} - \mathrm{k_2}\mathrm{c^*}$
Κινητικό γινόμενο (kinetic product)	$\frac{\mathrm{d}c^*}{\mathrm{d}t} = \alpha c^{\alpha_1} c^{\alpha_2}$
Διγραμμική προσρόφηση (bilinear adsorption)	$\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}^*}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathbf{k}_1 \mathbf{c} (\mathbf{Q}^\circ - \mathbf{c}^*) - \mathbf{k}_2 \mathbf{c}^*$
Μεταφορά μάζας (mass transfer)	$\frac{\mathrm{d}\mathbf{c}^*}{\mathrm{d}\mathbf{t}} = \mathbf{k}(\mathbf{c} - \mathbf{c}_g)$
Moντέλο Elovich (Elovich model)	$\frac{d\phi_s}{dt} = \alpha_1 \exp[-\alpha\phi_s]$

Σχήμα 1.8: Κινητικά μοντέλα προσρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2013).

1.5 Μεταγωγή (Advection)

Η πιο σημαντική συνιστώσα μεταφοράς ρύπων σε πορώδες μέσο είναι η μεταγωγή. Η οποία βασίζεται απλά και μόνο στην ταχύτητα της ροής που υφίσταται και είναι ανεξάρτητη της διάχυσης. Η εξίσωση που την αντιπροσωπεύει στην μονοδιάστατη περίπτωση είναι:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial X} = 0 \tag{1.21}$$

Όπου:

 ${f C}=$ συγχέντρωση διαλυμένης ουσίας $[rac{M}{L^3}].$ t= χρόνος [T]. ${f X}=$ χωριχή μεταβλητή [L].

1.6 Σύνοψη

Παρουσιάστηκαν σύντομα βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος (π.χ. διάχυση, μεταγωγή, προσκόλληση κλπ...) και δόθηκαν οι σχετικές μαθηματικές διατυπώσεις τους. Είναι εμφανές ότι υπάρχει μια πληθώρα διεργασιών που παίρνουν μέρος κατά την διάρκεια μεταφοράς μάζας στο υπέδαφος. Όμως οι πιο σημαντικές από αυτές παρατέθηκαν στο παρών κεφάλαιο.

Βιβλιογραφία

- Χρυσικόπουλος, Κ. Β. (2010). Ειδικά Θέματα Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Χρυσικόπουλος, Κ. Β. (2013). Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. ΤΖΙΟΛΑ.
- Bear, J. (1979). Hydraulics of Groundwater. Number 569. McGraw-Hill.
- Einstein, A. (1956). Investigations on the Theory of the Brownian Movement. *Dover Publications* New York.
- Gelhar, L. W. (1986). Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. *Water Resources Research*, 22(9 S):135S–145S.
- Gelhar, L. W., Welty, C., and Rehfeldt, K. R. (1992). A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. *Water Resources Research*, 28(7):1955–1974.
- James, S. C. and Chrysikopoulos, C. V. (2003). Analytical solutions for monodisperse and polydisperse colloid transport in uniform fractures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical* and Engineering Aspects, 226(1-3):101–118.
- Lerman, A. (1971). Non-Equilibrium Systems in Water Chemistry. J.D. Hem, ed., ACS Advances in Chemistry Series 106, American Chemical Society, Washington DC, page 32.
- Schulze-Makuch, D. (2005). Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior.
- Yuan-Hui, L. and Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(5):703-714.

κεφαλαίο 2

Μαθηματική μοντελοποίηση συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών σε πορώδη μέσα

2.1 Περίληψη

Αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την ταυτόχρονη μεταφορά (συμμεταφορά) ιών χαι χολλοειδών σε τρισδιάστατο, χορεσμένο, ομοιογενές πορώδες μέσο με αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή. Το μοντέλο αντιπροσωπεύει την μεταφορά μεμονωμένων σωματιδίων ιών και κολλοειδών καθώς χαι συσσωματωμάτων ιών-χολλοειδών. Οι ιοί μπορεί να βρίσχονται σε υδατιχή φάση από την οποία μπορούν είτε να προσκολληθούν επάνω σε κολλοειδή, είτε επάνω στο στερεό πορώδες, είτε ακόμα σε κολλοειδή τα οποία ήδη έχουν προσκολληθεί επάνω στο στερεό πορώδες. Τα κολλοειδή μπορούν να βρίσκονται σε υδατική φάση ή να προσκολληθούν επάνω στο στερεό πορώδες. Οι ιοί σε όλες τις τέσσερις φάσεις (αιωρούμενοι σε υδατιχή φάση ή προσχολλημένοι επάνω στο στερεό πορώδες ή προσκολλημένοι σε αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια δημιουργώντας συσσωματώματα ή προσκολλημένοι επάνω σε κολλοειδή προηγουμένως προσκολλημένα στον υδροφορέα) μπορούν να υποστούν αδρανοποίηση με διαφορετιχούς συντελεστές αδρανοποίησης. Οι εξισώσεως που διέπουν το σύστημα των μεριχών διαφοριχών εξισώσεων επιλύθηχαν αριθμητιχά με μεθόδους πεπερασμένων διαφορών που υλοποιήθηχαν, με ρητό ή υπονοούμενο σχήμα, έτσι ώστε και οι δύο παράγοντες σταθερότητας και ταχύτητας να είναι ικανοποιημένοι. Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθησαν από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013) χρησιμοποιήθηχαν ώστε να γίνει προσαρμογή δεδομένων με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

2.2 Εισαγωγή

Η μαθηματική μοντελοποίηση της μεταφοράς κολλοειδών και βιοκολλοειδών (ιοί, πρωτόζωα, και βαχτήρια) στο υπέδαφος έχει τραβήξει την προσοχή πολλών επιστημόνων χαι μηχανιχών περιβάλλοντος, λόγω του αυξημένου δημόσιου προβληματισμού στην διάθεση, την χυχλοφορία χαι την εξέλιξη των ρύπων στα φυσικά συστήματα. Τα υπόγεια ύδατα που είναι μολυσμένα με παθογόνους μικροοργανισμούς δημιουργούν σοβαρά προβλήματα για τη δημόσια υγεία σε όλο τον χόσμο, αλλά ιδιαίτερα σε μιχρές χοινότητες χαι σε αναπτυσσόμενες χώρες, όπου ανεπεξέργαστο νερό από υπόγειους ταμιευτήρες καταναλώνεται συχνά (Reynolds et al., 2008). Αν και οι ασθένειες που προέρχονται από μολύνσεις του νερού μπορούν να περιοριστούν, πολλές τέτοιες εστίες εξαχολουθούν να υφίστανται αχόμα χαι σήμερα (Fong et al., 2007). Η πλειοψηφία των νοσημάτων που αναφέρθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες κατά τη διάρκεια της χρονικής περιόδου 1971-2006 σχετίστηκαν με περιπτώσεις μόλυνσης των υπογείων υδάτων (Craun et al., 2010). Ως εκ τούτου, η κατανόηση των μηχανισμών που ελέγχουν τη μεταφορά βιοχολλοειδών μέσα στο υπέδαφος είναι απαραίτητη για την προστασία της δημόσιας υγείας. Πολλές πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν εστιάσει στους παράγοντες που διέπουν την μεταφορά χολλοειδών χαι βιοχολλοειδών σε ρηγματωμένα πορώδη μέσα (Anders and Chrysikopoulos, 2006, 2009; Chrysikopoulos and Aravantinou, 2012; Chrysikopoulos et al., 2010; Chrysikopoulos and Syngouna, 2012; Chu et al., 1982; Grolimund and Borkovec, 2006; Huilian and Johnson, 2010; Jin and Flury, 2002; Keller et al., 2004; Kim et al., 2009; Sen, 2011; Syngouna and Chrysikopoulos, 2010, 2012; Tong and Johnson, 2007; Vasiliadou et al., 2011; Zhuang and Jin, 2003). Ιδιαίτερης σημασίας είναι η παρουσία χολλοειδών που βρίσχονται σε υδατιχή φάση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα κολλοειδή σωματίδια έχουν μικρό μέγεθος στο εύρος 1 nm έως 10 μm (Chrysikopoulos and Sim, 1996) και εμφανίζονται φυσικά σε σχεδόν κάθε υδάτινο σύστημα λόγω καθίζησης υπερκορεσμένων φάσεων, χινητοποίησης των υπαρχόντων χολλοειδών φάσεων, χατά την γεώτρηση, την απόπλυση των υδάτων και τη διάλυση των ανόργανων παραγόντων τσιμεντοποίησης που δεσμεύουν κολλοειδούς μεγέθους υλικά σε στερεές επιφάνειες (Compère et al., 2001; Gschwend et al., 1990; McDowell-Boyer et al., 1986; Ronen et al., 1992). Τα κολλοειδή παραμένουν αιωρούμενα στο νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα, επειδή έχουν χαμηλό ρυθμό καθίζησης, και υποβάλλονται σε τυχαία κίνηση Brown. Πολλοί ρύποι, συμπεριλαμβανομένων βιοκολλοειδών σε υδατικά μέσα προσκολλώνται εύκολα σε κολλοειδή σωματίδια, τα οποία συγνά λειτουργούν ως φορείς. Πολλές πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι, ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες του πορώδη μέσου, τα κολλοειδή μπορούν είτε να ενισχύσουν ή να εμποδίσουν τη μεταφορά των οργανικών και ανόργανων ρύπων (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1995b; Artinger et al., 2002; de Jonge et al., 2004; James et al., 2005; Kersting et al., 1999; Kretzschmar et al., 1999; Maxwell et al., 2007; McCarthy, 1998; McGechan and Lewis, 2002; Mibus et al., 2007; Mills et al., 1991; Neng-Chuan and Chun-Ping, 2007; Ouyang et al., 1996; Pang et al., 2005; Saiers and Hornberger, 1996; Sen and Khilar, 2006; Severino et al., 2007; Tatalovich et al., 2000; Villholth et al., 2000; Walshe et al., 2010). Αρχετές ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει αναλυτικά και αριθμητικά μαθηματικά μοντέλα για να περιγράψουν και να προβλέψουν την μεταφορά κολλοειδών και βιοκολλοειδών σε ρηγματωμένα πορώδη μέσα (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1994; Bradford et al., 2011; Chrysikopoulos and James, 2003; Chrysikopoulos et al., 2012; Harvey and Garabedlan, 1991; James and Chrysikopoulos, 1999, 2003; Park et al., 1992; Sim

and Chrysikopoulos, 1996a; Tim and Mostaghimi, 1991). Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα για να περιγράψουν την συμμεταφορά κολλοειδών και βιοκολλοειδών μεταφορών σε πορώδη μέσα (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1995b; Bekhit H. M. and Hassan, 2009; Corapcioglu and Kim, 1995; Pang and Šimūnek, 2006; Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011). Ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι: (α) η βελτίωση του μονοδιάστατου μαθηματικό μοντέλου για την συμμεταφορά βακτηρίων-κολλοειδών που αναπτύχθηκε από τους Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011) ώστε να περιγράψει την συμμεταφορά ιών-κολλοειδών σε τρισδιάστατο ομοιογενές πορώδες μέσο, κορεσμένο με νερό, όπου υπάρχει ομοιόμορφη αναπτυγμένη ροή, (β) να δοθεί μια αποτελεσματική αριθμητική λύση για το μοντέλο αυτό, και (γ) να εφαρμοστεί το μαθηματικό μοντέλο σε πειραματικά δεδομένα βακτηριοφάγων (MS2, ΦΧ174) με πηλό (καολινίτη, μοντμοριλλονίτη), που δημοσιεύθηκε από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013). Σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε μέχρι τώρα δεν υπάρχει άλλο τρισδιάστατο μοντέλο στην βιβλιογραφία στο οποίο να παρατίθεται μια αποτελεσματική αριθμητική επίλυση και να χρησιμοποιείται για την προσαρμογή παραμέτρων σε πειραματικά δεδομένα.

2.3 Ανάλυση Μοντέλου

Το προτεινόμενο μοντέλο συμμεταφοράς ιών υποθέτει ότι τα χολλοειδή βρίσχονται είτε σε υδατιχή φάση είτε προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες. Ενώ οι ιοί μπορούν να να βρίσχονται αιωρούμενοι σε υδατιχή φάση ή προσχολλημένοι επάνω στο στερεό πορώδες ή προσχολλημένοι σε αιωρούμενα χολλοειδή σωματίδια δημιουργώντας συσσωματώματα ή προσχολλημένοι επάνω σε χολλοειδή προηγουμένως προσχολλημένα στον υδροφορέα. Κατά συνέπεια, χολλοειδή σωματίδια σε υδατιχή φάση συμβολίζονται με C_c [M_c/L³], προσχολλημένα στον υδροφορέα με C_v^* [M_c/M_s]. Οι ιοί σε υδατιχή φάση με C_v [M_v/L³], προσχολλημένοι στον υδροφορέα με C_v^* [M_v/M_s], ενώ τα αιωρούμενα σύμπλοχα ιών-χολλοειδών με C_{vc} [M_v/M_c], και προσχολλημένα στον υδροφορέα με C_v^* [M_v/M_s], ενώ τα αιωρούμενα στο στερεό πορώδες με C_{vc}^* [M_v/M_c]. Μία σχηματιχή απειχόνιση των διαφόρων τύπων συγχεντρώσεων που περιγράφονται στο παρών μαθηματιχό μοντέλο δίνεται στο Σχήμα 2.1. Για να απλοποιηθεί ο συμβολισμός, οι διάφορες μάζες αναγράφονται ως εξής: M_c είναι η μάζα των χολλοειδών, M_v είναι η μάζα των ιών, χαι το M_s είναι η μάζα του στερεού πορώδους. Επίσης, οι δείχτες c, ν, χαι νς αντιπροσωπεύουν τα χολλοειδή, τους ιούς χαι τα σύμπλοχα ιών-χολοειδών, αντίστοιχα.

2.3.1 Εξισώσεις Μεταφοράς Κολλοειδών

Η μεταφορά των αιωρουμένων σωματιδίων κολλοειδών σε τρισδιάστατο κορεσμένο, ομοιογενές πορώδες μέσο όπου υπάρχει αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή ενώ λαμβάνει μέρος κινητική προσκόλληση (επάνω στο στερεό πορώδες), διέπεται από την ακόλουθη διαφορική εξίσωση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση των διάφορων συγκεντρώσεων που λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο της συμμεταφοράς.

$$\frac{\partial C_{c}(t, x, y, z)}{\partial t} + \frac{\rho_{b}}{\theta} \frac{\partial C_{c}^{*}(t, x, y, z)}{\partial t} - D_{xc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t, x, y, z)}{\partial x^{2}} - D_{yc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t, x, y, z)}{\partial y^{2}} - D_{zc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t, x, y, z)}{\partial z^{2}} + U \frac{\partial C_{c}(t, x, y, z)}{\partial x} = F_{c}(t, x, y, z)$$
(2.1)

όπου U [L/t], είναι η μέση ενδοπορώδης ταχύτητα t [T] είναι ο χρόνος; $p_b[M_s/L^3]$ είναι η πυχνότητα του στερεού πορώδους; ϑ [-] είναι το πορώδες του στερεού μέσου; x [L] είναι η χωρική συντεταγμένη κατά τη διαμήκη κατεύθυνση; y [L] είναι η χωρική συντεταγμένη κατά την πλευρική κατεύθυνση; z [L] είναι η χωρική συντεταγμένη στην κατακόρυφη κατεύθυνση; $F_c(t,x,y,z)$ [M_c/L³t] είναι μια γενικής μορφής περιγραφή της πηγής των κολλοειδών; και D_{xi}, D_{yi}, D_{zi}, [L²/t] είναι οι διαμήκης, εγκάρσιοι και κατακόρυφοι υδροδυναμικοί συντελεστές διασποράς, αντίστοιχα, του αιωρούμενου είδους i (i = c, ν, vc), οι οποίοι ορίζονται ως εξής:

$$D_{xi} = \alpha_L U + D_{ei} \tag{2.2}$$

$$D_{yi} = \alpha_{T_y} U + D_{ei} \tag{2.3}$$

$$D_{zi} = \alpha_{T_z} U + D_{ei} \tag{2.4}$$

όπου $D_{\rm ei}=D_{\rm iw}/\tau^*$ [L²/t] είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής μοριαχής διάχυσης του αιωρούμενου είδους i; (τ*≥1) είναι ο συντελεστής στροβηλότητας, και $D_{\rm iw}$ [L²/t] είναι ο συντελεστής μοριαχής διάχυσης του αιωρούμενου είδους i σε w υγρό (το οποίο εδώ θεωρείται ότι είναι το νερό). Τα κολλοειδή επάνω στο στερεό πορώδες, μπορεί να είναι προσκολλημένα με αντιστρέψιμο τρόπο, $C_c^{*(r)}$ [M_c/M_s], ή/και με μη αντιστρέψιμο τρόπο, $C_c^{*(i)}$ [M_c/M_s]. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες είναι το άθροισμα των αντιστρεψίμως και μη αντιστρεψίμως προσκολλημένων συγκεντρώσεων:

$$C_c^* = C_c^{*(r)} + C_c^{*(i)} \tag{2.5}$$

Συνεπώς ο αντίστοιχος όρος άθροισης στην εξίσωση εξ. (2.1) μπορεί να γραφτεί ώς:

$$\frac{\partial C_c^*(\mathbf{t},\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\partial C_c^{*(r)}(\mathbf{t},\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})}{\partial \mathbf{t}} + \frac{\partial C_c^{*(i)}(\mathbf{t},\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})}{\partial \mathbf{t}}$$
(2.6)

Η αντιστρέψιμη συσσώρευση κολλοειδών περιγράφεται από την ακόλουθη κινητική εξίσωση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_{\rm b}}{\theta} \frac{\partial C_c^{*(r)}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{r}_{c-c^{*}(r)} \mathbf{C}_c(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) - \mathbf{r}_{c^{*}(r)-c} \frac{\rho_{\rm b}}{\theta} C_c^{*(r)}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$
(2.7)

όπου $r_{c-c^{*}(r)}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αντιστρέψιμης προσχόλλησης στο στερεό πορώδες χαι $r_{c^{*}(r)-c}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης χολλοειδών από το στερεό πορώδες; Τέλος η μη αντιστρέψιμη συσσώρευση χολλοειδών μπορεί να δοθεί απο την αχόλουθη χινητιχή εξίσωση (Compère et al., 2001):

$$\frac{\rho_{\rm b}}{\theta} \frac{\partial C_c^{*(i)}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{r}_{c \cdot c^{*(i)}} \mathbf{C}_{\rm c}(\mathbf{t}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$
(2.8)

όπου $r_{a,c^*(i)}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης στο στερεό πορώδες.

2.3.2 Εξισώσεις συμμεταφοράς ιών χολλοειδών

Η μεταφορά των αιωρουμένων ιών σε τρισδιάστατο χορεσμένο ομοιογενές πορώδες μέσο, όπου είναι δυνατή η προσχόλληση των ιών επάνω (α) στον υδροφορέα, (β) σε αιωρούμενα χολλοειδή σωματίδια, χαι (γ) σε σωματίδια χολλοειδών ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, χαθώς είναι δυνατή χαι η αποδόμηση πρώτης τάξης (αδρανοποίηση) των αιωρουμένων χαι προσχολλημένων ιών με διαφορετιχούς ρυθμούς, διέπεται από την αχόλουθη διαφοριχή εξίσωση (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1995a,b; Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011):

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{v} + \frac{\rho_{b}}{\theta} C_{v}^{*} + C_{c} C_{vc} + \frac{\rho_{b}}{\theta} C_{c}^{*} C_{vc}^{*}) = D_{xv} \frac{\partial^{2} C_{v}}{\partial x^{2}} + D_{xvc} \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} (C_{c} C_{vc})
+ D_{yv} \frac{\partial^{2} C_{v}}{\partial y^{2}} + D_{yvc} \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} (C_{c} C_{vc})
+ D_{zv} \frac{\partial^{2} C_{v}}{\partial z^{2}} + D_{zvc} \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}} (C_{c} C_{vc})
- U \frac{\partial}{\partial x} (C_{v} + C_{c} C_{vc}) - \lambda_{v} C_{v} - \lambda_{vc} C_{v} C_{vc}
- \lambda_{v}^{*} \frac{\rho_{b}}{\theta} C_{v}^{*} - \lambda_{vc}^{*} \frac{\rho_{b}}{\theta} C_{c}^{*} C_{vc}^{*} + F_{v}(t, x, y, z)$$
(2.9)

όπου $\lambda_v [1/t]$ είναι ο ρυθμός αποδόμησης των αιωρουμένων ιών υδατικής φάσης; $\lambda_v^* [1/t]$ είναι ο ρυθμός αποδόμησης των ιών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες; $\lambda_{vc} [1/t]$ είναι ο ρυθμός αποδόμησης

Κεφάλαιο 2. Μαθηματική μοντελοποίηση συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών 20 σε πορώδη μέσα

των αιωρουμένων σωματιδίων ιών-κολλοειδών σε υδατική φάση, η οποία αντιπροσωπεύει επίσης την μη αντιστρέψιμη προσκόλληση των σωματιδίων ιών-κολλοειδών στο στερεό πορώδες; λ_{vc}^* [1/t] είναι ο ρυθμός αποσύνθεσης των σωματιδίων ιών-κολλοειδών προσκολλημένων επάνω στον υδροφορέα; και $F_v(t, x, y, z)$ [M_v/L³t] είναι μια γενική μορφή περιγραφής πηγής ιών. Υποθέτοντας ότι υπάρχει ελάχιστη αλληλεπίδραση μεταξύ C_v και $C_c^{*(i)}$, ή ισοδύναμα αμελητέα προσκόλληση των αιωρουμένων ιών σε κολλοειδή μη αναστρέψιμα προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι η σχέση $C_c^* = C_c^{*(r)}$ ισχύει, ώστε και απλοποιεί το μοντέλο συμμεταφοράς ιών-κολλοειδών.

Ο δεύτερος ρυθμός συσσώρευσης μάζας που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά της εξ. (2.9) περιγράφεται από την ακόλουθη κινητική σχέση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_v^*(t,x,y,z)}{\partial t} = r_{v-v^*} C_v(t,x,y,z) - r_{v^*-v} \frac{\rho_b}{\theta} C_v^*(t,x,y,z) - \lambda_v^* \frac{\rho_b}{\theta} C_v^*(t,x,y,z)$$
(2.10)

όπου r_{v-v^*} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης ιών στο στερεό πορώδες και r_{v^*-v} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης ιών από το στερεό πορώδες. Ο τρίτος ρυθμός συσσώρευσης μάζας που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά της εξ. (2.9) εκφράζεται ως (Bekhit H. M. and Hassan, 2009):

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_c C_{vc}) = \Lambda_{v-vc} - \Lambda_{vc-v} + \Lambda_{v^*c^*-vc} - \Lambda_{vc-v^*c^*} - \lambda_{vc}C_cC_{vc}$$
(2.11)

Ο όρος Λ_{v-vc} [M_v/L³t] είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας εξαιτίας της προσκόλλησης των αιωρούμενων ιών σε αιωρούμενα σωματίδια κολλοειδών. Η ακόλουθη γραμμική σχέση μεταξύ συσσωμάτων ιών-κολλοειδών, C_{vc} , και αιωρούμενων ιών, C_v , θεωρείται ότι ισχύει:

$$\Lambda_{v-vc} = r_{v-vc} \left(C_c C_v \right) \tag{2.12}$$

όπου $r_{v-vc}[L^3/M_c t]$ είναι ο συντελεστής προσχόλλησης ιών σε αιωρούμενα σωματίδια χολλοειδών; Ο όρος $\Lambda_{vc-v} [M_v/L^3t]$ είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω αποχόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-χολλοειδών, που εχφράζεται από την αχόλουθη γραμμιχή σχέση (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011):

$$\Lambda_{vc-v} = r_{vc-v}(C_c C_{vc}) \tag{2.13}$$

όπου $r_{vc-v}[1/t]$, είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης ιών από αιωρούμενα χολλοειδή; $\Lambda_{vc-v^*c^*}$ $[M_v/L^3t]$ είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας που οφείλεται στην προσχόλληση των σωματιδίων ιών-χολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, που εχφράζεται από την αχόλουθη γραμμιχή σχέση (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011):

$$\Lambda_{vc-v^*c^*} = r_{vc-v^*c^*}(C_c C_{vc}) \tag{2.14}$$

όπου $r_{vc-v^*c^*}[1/t]$ είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης συσσωμάτων ιών-χολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες. $\Lambda_{v^*c^*-vc}$ [M_v/L³t] είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας που οφείλεται στην απο-

κόλληση συσσωμάτων ιών-κολλοειδών από το στερεό πορώδες, που εκφράζεται από την ακόλουθη γραμμική σχέση (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011):

$$\Lambda_{v^*c^*-vc} = \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^*c^*-vc} (C_c^* C_{vc}^*)$$
(2.15)

όπου $r_{v^*c^*-vc}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης συσσωμάτων ιών-χολλοειδών από το στερεό πορώδες. Συνδυάζοντας τις εξ. (2.11)-(2.15), προχύπτει:

$$\frac{d}{dt}(C_c C_{vc}) = r_{v-vc} C_c C_v - r_{vc-v} (C_c C_{vc}) + \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^*c^*-vc} (C_c^* C_{vc}^*) - r_{vc-v^*c^*} (C_c C_{vc}) - \lambda_{vc} C_c C_{vc}$$
(2.16)

Ο τέταρτος ρυθμός συσσώρευσης μάζας που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά της εξ. (2.9) μπορεί να εκφραστεί ως (Bekhit H. M. and Hassan, 2009):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial}{\partial t} (C_c^* C_{vc}^*) = \Lambda_{v-v^* c^*} - \Lambda_{v^* c^* - v} + \Lambda_{vc-v^* c^*} - \Lambda_{v^* c^* - vc} - \lambda_{vc}^* \frac{\rho_b}{\theta} C_c^* C_{vc}^*$$
(2.17)

Ο όρος $\Lambda_{v-v^*c^*}$ [M_v/L³t] είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω της προσχόλλησης ιών σε χολλοειδή που είναι ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες. Η αχόλουθη γραμμιχή σχέση μεταξύ των σωματιδίων ιών-χολλοειδών προσχολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες C_{vc}^* , χαι αιωρουμένων ιών, C_v θεωρείται ότι ισχύει:

$$\Lambda_{v-v^*c^*} = \frac{\rho_b}{\theta} r_{v-v^*c^*} (C_c^* C_v)$$
(2.18)

όπου $r_{v-v^*c^*}[L^3/M_ct]$ είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης ιών σε χολλοειδή που είναι ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες. $\Lambda_{v^*c^*-v}$ $[M_v/L^3t]$ είναι ο ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω αποχόλλησης ιών από χολλοειδή που είναι ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες χαι εχφράζεται από την αχόλουθη γραμμιχή σχέση (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011):

$$\Lambda_{v^*c^*-v} = \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^*c^*-v} (C_c^* C_{vc}^*)$$
(2.19)

όπου $r_{v^*c^*-v}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-κολλοειδών που ήδη είναι προσκολλημένα επάνω στον υδροφορέα. Συνδυάζοντας τις εξ. (2.14), (2.15) και (2.17)-(2.19) προκύπτει:

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{d}{dt} (C_c^* C_{vc}^*) = \frac{\rho_b}{\theta} r_{v-v^* c^*} (C_c^* C_v) - \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^* c^* - v} (C_c^* C_{vc}^*) + r_{vc-v^* c^*} (C_c C_{vc}) - \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^* c^* - vc} (C_c^* C_{vc}^*) - \lambda_{vc}^* \frac{\rho_b}{\theta} C_c^* C_{vc}^*$$
(2.20)

2.3.3 Αρχικές και συνοριακές συνθήκες

Οι απαραίτητες αρχικές και συνοριακές συνθήκες για ένα τρισδιάστατο περιορισμένο υδροφορέα με πεπερασμένες διαστάσεις έχουν ως εξής:

$$C_i(0,x,y,z) = 0$$
 (2.21)

$$-\mathbf{D}_{\mathrm{xi}} \ \frac{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{i}}(\mathrm{t},0,\mathrm{y},\mathrm{z})}{\partial x} + U\mathbf{C}_{\mathrm{i}}(\mathrm{t},0,\mathrm{y},\mathrm{z}) = \begin{cases} \mathrm{UC}_{oi}, \ \mathrm{t} \leq \mathrm{t}_{\mathrm{p}} \\ 0, \ \mathrm{t} > \mathrm{t}_{\mathrm{p}} \end{cases}$$
(2.22)

$$\frac{\partial C_i^2(t, L_x, y, z)}{dx^2} = 0$$
(2.23)

$$\frac{\partial C_i(t,x,0,z)}{\partial y} = \frac{\partial C_i(t,x,L_y,z)}{\partial y} = 0$$
(2.24)

$$\frac{\partial C_i(t,x,y,0)}{\partial z} = \frac{\partial C_i(t,x,y,L_z)}{\partial z} = 0$$
(2.25)

όπου ο δείκτης i αντιπροσωπεύει είτε ιούς (i = v) ή κολλοειδή (i = c); L_x, L_y, L_z, [L] είναι το μήκος, το πλάτος και το ύψος του πορώδους μέσου, αντίστοιχα; C_{oi} είναι η αρχική σταθερή συγκέντρωση υδατικής φάσης του είδους i (ιός ή κολλοειδή) και t_p [t] είναι η χρονική περίοδος κατά την οποία κολλοειδή και οι ιοί εισάγονται μέσα στο πορώδες μέσο. Η συνθήκη εξ. (2.21) ορίζει ότι για t=0 δεν υπάρχει αρχική συγκέντρωση των ειδών i εντός του τρισδιάστατου πορώδους μέσου. Η τρίτου είδους οριακή συνθήκη εξ. (2.22) συνεπάγεται σταθερή εισροή μάζας των ειδών i στην είσοδο (x=0) (Chrysikopoulos et al., 1990). Η κατάντη οριακή συνθήκη εξ. (2.23) διατηρεί σταθερή την κλίση συγκέντρωσης στην έξοδο του υδροφορέα (Shamir and Harleman, 1967). Οι συνθήκες εξ. (2.24), (2.25) συνεπάγονται ότι δεν υπάρχει ροή του είδους i κατά μήκος των πλευρικών και κατακόρυφων ορίων του υδροφόρου ορίζοντα. Σημειώστε ότι οι αρχικές και οριακές συνθήκες εξ. (2.21)-(2.25) εφαρμόζονται δύο φορές: πρώτα στην εξίσωση μεταφορά των κολλοειδών εξ. (2.1), και στη συνέχεια στην εξίσωση συμμεταφοράς ιών-κολλοειδών εξ. (2.9). Τέλος, η χρήση της οριακής συνθήκη εξ. (2.22) επιβάλλει ότι F_c(t,x,y,z)=F_v(t,x,y,z)=0.

2.4 Αριθμητικές μέθοδοι

Για την επίλυση του νέου μαθηματικού μοντέλου που περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα, η χλασσιχή μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών επιλέχθηχε χαι εφαρμόζεται σε μια υπονοούμενη εκδοχή της όπως υπαγορεύεται από την μέθοδο των Crank-Nikolson. Το προχύπτον μεγάλο σύστημα γραμμικών εξισώσεων επεξεργάστηκε με το πακέτο Pardiso, το οποίο είναι ένα αποτελεσματικό λογισμικό που μπορεί να εκμεταλλευτεί πολλούς επεξεργαστές με ασφαλή τρόπο (thread-safe) και είναι βελτιστοποιημένο ώστε να λύνει αραιούς πίναχες συμμετριχών χαι μη συμμετριχών γραμμιχών συστημάτων εξισώσεων με την ελάχιστη δυνατή χρήση πόρων συστήματος (Schenk and Gartner, 2004). Προχειμένου να επιλυθούν οι εξ. (2.16), (2.20), οι αριθμητιχές δυσχολίες που προχύπτουν λόγω της ύπαρξης της δυσκαμψίας πρέπει να αντιμετωπιστούν πρώτα. Σημειώστε ότι ένα σύστημα συνήθων διαφορικών εξισώσεων θεωρείται "άχαμπτο" όταν οι διάφορες συνιστώσες της λύσης εξελίσσονται σε σημαντικά διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Βεβαίως, αγνοώντας υψηλής συχνότητας συνιστώσες του προβλήματος οδηγούμαστε σε λανθασμένα αποτελέσματα. Επίσης στις εξ. (2.16), (2.20), η συγκέντρωση C_c^* (χαμηλής συχνότητας συνιστώσα) μπορεί να πάρει τιμές τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από την συγκέντρωση C_c (υψηλής συχνότητας συνιστώσα). Το πρόβλημα της δυσκαμψίας πρέπει να αντιμετωπίζονται με ιδιαίτερη προσοχή, γιατί μπορεί πραγματικά να επιβραδύνει ή ακόμη και να εμποδίσει κάθε ενδεχόμενη αριθμητική λύση. Για το λόγο αυτό μια εξειδικευμένη υπορουτίνα (dodesol, Intel (🕆 Βιβλιοθήκη: Συνήθεις Διαφορικές Εξισώσεις) η οποία είναι ικανή να λύνει συστήματα συνήθων διαφορικών εξισώσεων (ode) με μεταβλητή ή εκ των προτέρων άγνωστη δυσκαμψία, χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία. Αχόμα, το ρητό ή υπονοούμενο σχήμα επιλέγεται αυτόματα για χάθε βήμα χαι, αν είναι αναγκαίο, ο αριθμητικός πίνακας Jacobi υπολογίζεται. Με αυτό τον τρόπο οι παράγοντες σταθερότητας και ταχύτητας ικανοποιούνται ταυτόχρονα. Οι άγνωστες μεταβλητές του αριθμητικού μοντέλου που παρουσιάζονται είναι έξι: $C_c, C_c^*, C_{vc}, C_v^*, C_v$ και C_v^* . Για την ρητή επίλυση των έξι αγνώστων, ένα σύστημα 6x6 εξισώσεων πρέπει να σχηματιστεί, το οποίο αυξάνει δραματικά το απαιτούμενο μέγεθος του πίναχα συνεπώς τον αριθμό των υπολογισμών. Ωστόσο, σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηχε μία εναλλαχτική διαδιχασία. Τρία σετ εξισώσεων, που αποτελούνται από 2x2 συστήματα, σχηματίστηκαν επιλύθηκαν με επαναληπτικό τρόπο. Σημειώνεται ότι οι δύο διαδικασίες επίλυσης παράγουν αχριβώς τα ίδια αποτελέσματα, αλλά η προτεινόμενη εναλλαχτιχή διαδιχασία παρέχει μεγαλύτερη ταχύτητα με χαμηλότερες απαιτήσεις σε υπολογιστιχούς πόρους. Τα συστήματα λύθηχαν ως εξής: (i) Οι εξ. (2.1), (2.6)-(2.8) επιλύονται ταυτόχρονα από την ήμι-υπονοούμενη μέθοδο Crank-Nicolson, προχειμένου να προσδιοριστούν οι όροι C_c και C_c^* . (ii) Αυτές οι συγχεντρώσεις χρησιμοποιήθηκαν από τις εξ. (2.9), (2.10), οι οποίες λύθηκαν από κοινού με το πακέτο Pardiso, προκειμένου να υπολογιστούν οι αρχικές εκτιμήσεις για τους όρους C_v και C_v^* . (iii) Οι εκτιμήσεις C_v και C_v^* μαζί με τους προηγουμένως υπολογισμένους όρους C_c και C_c^* χρησιμοποιήθηκαν στο σύστημα συζευγμένων εξισώσεων εξ. (2.16), (2.20), το οποίο λύθηκε με τις υπορουτίνες (ode) Intel® ώστε να αποκτηθούν οι αρχικές εκτιμήσεις για C_{vc} και C_{vc}^* . (iv) Οι τιμές για τους όρους C_{vc} και C_{vc}^* που βρέθηκαν τροφοδοτούνται και πάλι στο βήμα (ii) με σκοπό την παραγωγή καλύτερων εκτιμήσεων για τους όρους C_v και C_v^* , και που με τη σειρά τους, ξανά χρησιμοποιούνται στο στάδιο (iii) για τη βελτίωση των συγκεντρώσεων C_{vc} και C_{vc}^* . (v) Τα βήματα (ii) έως (iv) επαναλαμβάνονται έως ότου όλες οι τιμές των C_{vc}, C_{vc}^*, C_v και C_v^* , που υπολογίζονται από τις διαδοχικές επαναλήψεις δεν διαφέρουν περισσότερο

από 5%.

Τα παραπάνω βήματα επαναλαμβάνονται διαδοχικά μέχρι να υπολογιστούν όλες οι άγνωστες συγκεντρώσεις για την απαιτούμενη χρονική περίοδο. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι αριθμητικές προσομοιώσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη, χρειάζονται ένα μοντέλο που διακριτοποιείται σε έναν αριθμό κελιών, ο οποίος διατηρήθηκε όσο το δυνατόν χαμηλότερα ώστε να παράγονται γρήγορα λύσεις, αλλά αρκετά υψηλός ώστε να υπάρχει μικρό σχετικό σφάλμα της τάξης (1-5%).

2.5 Προσομοιώσεις μοντέλου και ανάλυση ευαισθησίας

Με σχοπό την διερεύνηση του πως οι παράμετροι του μοντέλου επηρεάζουν την εξέλιξη της αδιάστατης χαμπύλης συγχέντρωσης C_v/C_{ov} , οχτώ διαφορετιχές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηχαν χαι παρουσιάζονται στο Σ χήμα 2.2. Σαφώς, στις χαμπύλες C_v/C_{ov} παρουσιάζουν υψηλότερες αιχμές όταν οι παράμετροι, r_{c-c*^i} , r_{v^*-v} , D_{xv} , U αυξάνονται ή αντίθετα όταν οι παράμετροι λ_v , r_{v-vc} , $r_{v-v^*c^*}$ και D_{xc} μειώνονται. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων C_c προκαλεί αύξηση των C_{vc} , και κατά συνέπεια μείωση των C_v . Ως εκ τούτου η τάση των προσομοιωμένων καμπυλών στο Σ χήμα 2.2a επηρεάζεται έντονα από την αύξηση της παραμέτρου $r_{c-c^*(i)}$, η οποία προχαλεί μείωση των συγκεντρώσεων C_c και αύξηση των C_v . Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στο Σ χήμα 2.2e όπου αυξάνοντας την παράμετρο D_{xc} προκαλείται αύξηση των συγκεντρώσεων C_c και αντίστοιχα μείωση των C_v . Η γενικότερη τάση των προσομοιωμένων καμπυλών στο Σχήμα 2.2h είναι αναμενόμενη επειδή μειούμενη τιμή της παραμέτρου U, μειώνει την απόσταση που διανύουν οι ιοί μέσα στον υδροφορέα, γεγονός που οδηγεί σε μικρότερες συγκεντρώσεις C_v στις κατάντη θέσεις. Στο Σχήμα 2.2c φαίνεται καθαρά ότι οι συγχεντρώσεις C_v αυξάνονται με την αύξηση της παραμέτρου \mathbf{r}_{v^*-v} . Ενώ αχριβώς το αντίθετο συμβαίνει στο Σχήμα 2.2b επειδή η παράμετρος λ_v ελέγχει το ρυθμό αδρανοποίησης των ιών που βρίσκονται σε υδατική φάση και μια μείωση της παραμέτρου αυτής προκαλεί όπως είναι αναμενόμενο τις συγχεντρώσεις των C_v να αυξηθούν. Ομοίως στο Σ χήμα 2.2g,f φαίνεται ότι μια μείωση σε μια από τις παραμέτρους r_{v-vc} και $r_{v-v^*c^*}$ προκαλεί αύξηση των συγκεντρώσεων C_v . Αυτό το συμπέρασμα είναι αυταπόδειχτο χαθώς οι δυο αυτοί ρυθμοί ελέγχουν την προσχόλληση των ιών επάνω σε διαλυμένα χολλοειδή ή επάνω στον υδροφορέα αντίστοιχα. Μειώνοντας οποιαδήποτε από τις παραμέτρους αυτές προχαλείται αύξηση των διαλυμένων ιών. Αχόμα, η τάση των προσομοιωμένων χαμπυλών στο Σ χήμα $2.2\mathrm{d}$ υποδηλώνει ότι αυξάνοντας την τιμή της παραμέτρου D_{xv} αυξάνει η συγκέντρωση των C_v . Σημειώνεται ότι για αρκετές κανονικοποιημένες καμπύλες ιών στο Σ χήμα 2.2 υπάρχει μια σχετικά απότομη (αιχμηρή) αύξηση των συγκεντρώσεων. Αυτές οι σχηματιζόμενες κορυφές παρουσιάζονται για χρόνους $t > t_p$, όταν καθαρό νερό εισέρχεται στο πορώδες μέσο και τα C_v^* ή C_{vc} σωματίδια που δημιουργήθηκαν προηγούμενος μετατρέπονται ξανά σε C_v με ρυθμούς r_{v^*-v} ή r_{vc-v} , προκαλώντας έτσι μια προσωρινή αλλά απότομη αύξηση στην συγκέντρωση των C_v . Με σκοπό την καλύτερη οπτιχοποίηση του πως η συμμεταφορά ιών χαι χολλοειδών διαφέρει από την συνηθισμένη ανεξάρτητη μεταφορά, έγιναν προσομοιώσεις για υποθετικές περιπτώσεις όπου ιοί και κολλοειδή συνυπάρχουν σε ένα τρισδιάστατο πορώδες μέσο με διαστάσεις: L_x =30 cm, L_y =15 cm, και L_z =10 cm. Η πηγή των ιών είναι συνεχής και βρίσκεται στο σημείο (x,y,z)=(2.5, 7.45, 5 cm):



Σχήμα 2.2: Ανάλυση ευαισθησίας για διάφορες παραμέτρους για το νέο μαθηματικό μοντέλο συμμεταφοράς. Εδώ Q=0.8~mL/min, και $t_p=190~min$.

$$F_{v}(t,x,y,z) = 1 \ \delta(x-2.50)\delta(y-7.45)\delta(z-5) \ \frac{\text{pfu}}{mL \cdot min}$$
(2.26)

ενώ η πηγή των κολλοειδών είναι συνεχής κυκλική με ακτίνα 0.3 cm και το κέντρο της βρίσκεται στο (x,y,z)=(12, 7.45, 5 cm):

Κεφάλαιο 2. Μαθηματική μοντελοποίηση συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών 26 σε πορώδη μέσα

$$F_{c}(t,x,y,z) = 1 \ \delta(z-5) \ \frac{mg}{mL \cdot min} \ \forall \ \frac{(x-12)^{2}}{0.3^{2}} + \frac{(y-7.45)^{2}}{0.3^{2}} \le 1$$
(2.27)

όπου δ είναι η συνάρτηση Dirac delta. Όλες οι απαραίτητες παράμετροι του συστήματος έχουν πάρει τις τιμές τους από την βιβλιογραφία (Syngouna and Chrysikopoulos, 2013) και οι προκύπτουσες προσομοιώσεις παρουσιάζονται με τη μορφή των ισοϋψών στο Σχήμα 2.3 σε τρεις διαφορετικούς χρόνους. Το Σχήμα 2.3a,b,c αντιπροσωπεύει την περίπτωση συμμεταφοράς, ενώ το Σχήμα 2.3d,e,f αντιπροσωπεύει την περίπτωση απλής μεταφοράς, όπου δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ του ιού και των κολλοειδών σωματιδίων. Επιπλέον, τρισδιάστατα σχήματα ισο-επιφανειών της περίπτωσης συμμεταφοράς που παρουσιάστηκαν στο σχήμα ισοϋψών Σχήμα 2.3b απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Σαφώς, η αλληλεπίδραση μεταξύ ιών και κολλοειδών επηρεάζει σημαντικά τη μεταφορά των αιωρουμένων ιών λόγω του σχηματισμού των C_{vc} ή C_{vc}^* συμπλόκων.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ισοϋψών αδιάστατων συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z, για ιούς (συμπαγές γραμμές) και κολλοειδή (διακεκομμένες γραμμές), για την περίπτωση (a,b,c) συμμεταφοράς, και (d,e,f) ανεξάρτητης μεταφοράς σε ένα τρισδιάστατο πορώδες μέσο, σε τρείς διαφορετικούς χρόνους, στην θέση z=5 cm.



Σχήμα 2.4: Τρισδιάστατα διαγράμματα αδιάστατων ίσο-επιφανειών ιών (μπλέ επιφάνειες) και κολλοειδών (καφέ επιφάνειες), μαζί με την προβολή διαγράμματος ισοϋψών του επιπέδου x-y στην θέση z=5 cm για σωματίδια συμπλόκων ιών-κολλοειδών (πράσινες ισοϋψείς). Εδώ t=20 min.

2.6 Εφαρμογή σε πειραματικά δεδομένα

2.6.1 Διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα

Πειραματιχά δεδομένα συμμεταφοράς πειράματα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013) χρησιμοποιήθηχαν για να δοχιμαστεί η αχρίβεια του χαινούριου μαθηματιχού μοντέλου. Εν συντομία, βαχτηριοφάγοι MS2 και ΦΧ174 χρησιμοποιήθηχαν ως πρότυποι ιοί, και καολινίτης (KGA-1β) και μοντμοριλλονίτης (STX-1β) ως πρότυπα κολλοειδή. Ως εκ τούτου, τέσσερις διαφορετιχοί συνδυασμοί ιών-κολλοειδών (MS2-KGA-1b, ΦΧ174-KGA-1b, MS2-STX-1b, ΦΧ174-STx1b) εξετάστηχαν, για τρεις διαφορετιχούς ρυθμούς ροής, Q [L³/t]. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε 30 εκατοστά μήχους γυάλινη στήλη διαμέτρου 2,5 cm, η οποία ήταν γεμάτη με 2 mm διαμέτρου γυάλινα σφαιρίδια. Η στήλη τοποθετήθηχε οριζοντίως για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων της βαρύτητας χαι ήταν πλήρως χορεσμένη με στείρο απεσταγμένο απιονισμένο νερό. Ιοί και κολλοειδή ταυτόχρονα εισήχθησαν με μια περισταλτιχή αντλία μέσα στη στήλη σε χρονιχό διάστημα t_p . Τα δείγματα συλλέχθηχαν στο τέλος της στήλης, σε τακτά χρονικά διαστήματα και αμέσως προετοιμάστηχαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης. Οι βαχτηριοφάγοι προσδιορίστηχαν με τη μέθοδο επιχάλυψης διπλού στρώματος, ενώ οι συγκεντρώσεις κολλοειδών προσδιορίστηχαν με UV-vis φασματοφωτόμετρο. Ο Πίναχας 2.1 περιέχει τις πειραματιχές συνθήχες. Επιπλέον, για περισσότερες πειραματιχές λεπτομέρειες χανείς μπορεί να αναφερθεί στους (Syngouna and Chrysikopoulos, 2013).

2.6.2 Πραγματοποιώντας προσαρμογή δεδομένων

Το λογισμικό Pest χρησιμοποιήθηκε για να γίνει προσαρμογή δεδομένων στο μοντέλο συμμεταφοράς. Το Pest είναι ένα παχέτο που χρησιμοποιεί την μέθοδο των Gauss Marquardt Levenberg με τη αυτόματη ενημέρωση Broyden Jacobian (Doherty, 2005), και είναι ικανό να προσδιορίσει πολλαπλές άγνωστες παραμέτρους μαζί με τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε γραμμικά όσο και σε μη γραμμικά μοντέλα. Η προσαρμογή δεδομένων σε πειραματικά δεδομένα σίγουρα δεν είναι εύχολη υπόθεση. Οι Ratha et al. (2009) εξέτασαν την περίπτωση ενός μονοδιάστατου υδροφορέα όπου πραγματοποιήθηκε απλή μεταφορά ιών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν είναι δυνατόν ταυτόχρονα να γίνει αχριβής και με μοναδικό τρόπο ο υπολογισμός των παραμέτρων $D_{xv}, \lambda_v, \lambda_v^*$ χαι r_{v-v^*} . Εάν ο αριθμός των παραμέτρων που υπολογίζονται είναι μέχρι τρείς, τότε η διαδιχασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε ακριβή-μοναδική λύση. Ακόμα όμως και για την περίπτωση αυτή οι παράμετροι λ_v και λ_v^* τείνουν να είναι ασυμβίβαστοι μεταξύ τους εξαιτίας της ύπαρξης τοπικών ελαχίστων στο παραμετρικό $\lambda_v - \lambda_v^*$ χώρο, που οδηγεί σε μη μοναδικές λύσεις στον υπολογισμό των λ και λ^* (Ratha et al., 2009). Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αποφευχθεί μόνο όταν μια από τις παραμέτρους είναι γνωστή εχ των προτέρων. Για τις ανάγχες της προσαρμογής δεδομένων αυτής της εργασίας ο αριθμός των αγνώστων παραμέτρων μειώθηκε χρησιμοποιώντας την συνηθισμένη υπόθεση ότι $\lambda_v=2\lambda_v^*$ και $\lambda_{vc} = 2\lambda_{vc}^*$ (Sim and Chrysikopoulos, 1996b). Αχόμα έγινε η παραδοχή ότι τα χολλοειδή σωματίδια και τα συσσωματώματα ιών-κολλοειδών έχουν περίπου παρόμοιο μέγεθος, και συνεπώς έχουν σχεδόν ίδια υδροδυναμικά χαρακτηριστικά $(D_{xc} pprox D_{xvc})$. Επιπλέον έγινε η υπόθεση ότι οι αλληλεπιδράσεις των ιών και των διαλυμένων κολλοειδών δεν διαφέρουν πολύ από τις αλληλεπιδράσεις των ιών και των προσχολλημένων χολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες $(r_{v-vc} \approx r_{v-v^*c^*}$ χαι $r_{vc-v} \approx r_{v^*c^*-v})$. Σημειώνουμε εδώ ότι οι εξισώσεις στο μοντέλο συμμεταφοράς είναι προς τα πίσω εξαρτώμενες, έτσι ώστε το σύστημα των εξισώσεων εξ. (2.9), (2.10), (2.16) και (2.20), που παράγει τις συγκεντρώσεις C_{vc}, C_{vc}^*, C_v και $C_v^*,$ βασίζεται μόνο στα αποτελέσματα που προέρχονται από τις συζευγμένες εξισώσεις εξ. (2.1), (2.6)-(2.8), που ανεξάρτητα υπολογίζουν τις συγχεντρώσεις C_c και C_c^* . Επιπροσθέτως, για χάθε πείραμα συμμεταφοράς, τρεις σειρές δεδομένων ήταν διαθέσιμες: (i) C_c, (ii) C_{vc}, χαι (iii) C_v (Syngouna and Chrysikopoulos, 2013); Επομένως, η χάθε σειρά δεδομένων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσαρμογή παραμέτρων με την βοήθεια των αντιστοίχων εξισώσεων χαι με μοναδικό τρόπο να υπολογιστούν τρεις παράμετροι κάθε φορά. Συνεπώς, ήταν δυνατή η διαδοχική διαδικασία προσαρμογής δεδομένων και ο συνολικός αριθμός των παραμέτρων που υπολογίστηκαν ήταν πέντε. Πιο συγκεκριμένα πρώτα οι παράμετροι $r_{c-c*^{(i)}}$ και $r_{c*^{(r)}-c}$ λήφθησαν από τις εξ. (2.1), (2.6) και (2.8) χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις C_c . Στην συνέχεια οι παράμετροι, r_{v-vc} , r_{v^*-v} , και λ_v παρήχθησαν από τις εξ. (2.9), (2.10), (2.16) και (2.20) χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις C_{vc} και C_v μαζί με τις προηγουμένως υπολογισμένες συγκεντρώσεις C_c και C_c^* . Οι υπόλοιπες παράμετροι (βλέπε Πίναχας 2.1) πήραν λογιχές τιμές, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Τέλος, οι επιπλέον τιμές παραμέτρων που απαιτούνται στην διαδιχασία προσαρμογής δεδομένων παρατίθενται, Πίναχας 2.3 . Οι παράμετροι για όλους τους συνδυασμούς ιών κολλοειδών που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη παρατίθενται (βλέπε Πίναχας 2.2). Επίσης, τα πειραματιχά δεδομένα μαζί με τις αντίστοιχες πρότυπες προσομοιώσεις συμμεταφοράς για MS2-KGA-1b παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5, για συμμεταφορά Φ174-KGA-1b δείχνονται στο Σχήμα 2.6, για συμμεταφορά MS2-STX-1b δείχνονται στο Σχήμα 2.7,

και για συμμεταφορά ΦΧ174-STX-1b φαίνονται στο Σχήμα 2.8. Όλες οι προσομοιώσεις ελήφθησαν από το αριθμητικό μοντέλο συμμεταφοράς χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή δεδομένων. Σαφώς, είναι προφανές από Σχήματα 2.5-2.8 ότι υπάρχει σχετικά καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της αντίστοιχης αριθμητικής λύσης. Σημειώνεται εδώ ότι οι δύο βακτηριοφάγοι που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μελέτη (MS2 Σχήματα 2.5, 2.7 και ΦΧ174 Σχήματα 2.6, 2.8) έχουν αρκετά διαφορετική δομή, με διαφορετικά χαρακτηριστικά επιφάνειας, και ισο-ηλεκτρικό σημείο (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012). Παρ'όλα αυτά, το προσφάτως ανεπτυγμένο αριθμητικό μοντέλο συμμεταφοράς, περιγράφει επιτυχώς τις διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια όλων των τεσσάρων περιπτώσεων συμμεταφοράς ιών και αργίλων, όπως εξετάζεται στην παρούσα μελέτη.



Σχήμα 2.5: Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} απο πειράματα συμμεταφοράς με MS2 και KGa-1b που πραγματοποιήθηκαν απο τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).



Σχήμα 2.6: Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} από πειράματα συμμεταφοράς με ΦX174 και KGa-1b που πραγματοποιήθηκαν από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν απο την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).



Σχήμα 2.7: Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} από πειράματα συμμεταφοράς με MS2 και STx-1b που πραγματοποιήθηκαν απο τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).



Σχήμα 2.8: Δεδομένα χρονοσειρών (a,d,g) C_c , (b,e,h) C_v , και (c,f,i) C_{vc} απο πειράματα συμμεταφοράς με ΦΧ174 και STx-1b που πραγματοποιήθηκαν από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2013), σε στήλες με σφαιρίδια γυαλιού (σύμβολα) μαζί με τις αντίστοιχες καλύτερες προσομοιώσεις που προέκυψαν από την διαδικασία προσαρμογής δεδομένων (συμπαγής καμπύλες).

2.7 Σύνοψη

Ένα νέο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την συμμεταφορά των ιών και κολλοειδών σε τρισδιάστατο, ομοιογενές, κορεσμένο πορώδες μέσο αναπτύχθηκε. Στο μοντέλο επιλύονται αριθμητικά με τη χρήση αποτελεσματικών διαδικασιών πεπερασμένων διαφορών και συνήθων διαφορικών, μεθόδων με δυνατότητα χειρισμού εξισώσεων με γνωστή ή άγνωστη δυσκαμψία. Πολυάριθμες προσομοιώσεις και αναλύσεις ευαισθησίας διεξήχθησαν προκειμένου να δοκιμαστεί το μοντέλο συμμεταφοράς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυμένων ιών και κολλοειδών σωματιδίων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη μεταφορά των ιών σε πορώδη μέσα. Προηγουμένως δημοσιευμένα δεδομένα από διάφορα πειράματα συμμεταφοράς με την χρήση πρώτυπων ιών και κολλοειδών MS2, ΦΧ174, KGA-1b και STX-1β επιτυχώς προσεγγίσθηκαν από το αριθμητικό μοντέλο. Κατά συνέπεια, το αριθμητικό μοντέλο περιγράφει τις με επιτυχία τις φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρχεια της συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών σε πορώδη μέσα.

2.7.1 Ευχαριστίες

Η έρευνα αυτή συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και από Εθνικούς πόρους της Ελλάδας μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της δράσης Αριστείας Ι (Κωδικός 1185).

2.8 Λίστα συμβόλων

2.8.1 Αγγλικά σύμβολα

- C_i συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων είδους
i, M_c/L^3 , M_v/L^3 , M_v/M_c .
- C_i^* συγκέντρωση είδους
ί, προσκολλημένου επάνω στον υδροφορέα, ${
 m M_i/M_s}.$
- C_c συγκέντρωση αιωρούμενων κολλοειδών, ${\rm M_c/L^3}.$
- C_c^* συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων στο στερεό υδροφορέα, ${
 m M_c/M_s}.$
- C_v συγκέντρωση αιωρούμενων ιών, ${
 m M_v/L^3}.$
- C_v^* συγκέντρωση ιών προσκολλημένων στο στερεό υδροφορέα, ${
 m M_v/M_s}.$
- C_{vc} συγκέντρωση ιών προσκολλημένων σε αιωρούμενα κολλοειδή, $M_v/M_c.$
- C_{vc}^* συγκέντρωση ιών προσκολλημένων σε κολλοειδή ήδη προσκολλημένα στο στερεό πορώδες, $\rm M_v/M_c.$
- $C_c^{*(r)}$ συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων στον στερεό πορώδες με αντιστρέψιμο τρόπο, M_c/M_s .
- $C_c^{*(i)}$ συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων στον στερεό πορώδες με μη αντιστρέψιμο τρόπο, $\rm M_c/M_s.$
- C_{oi} αρχική συγκέντρωση του είδους
i, ${
 m M_i/L^3}.$
- D_{xi} διαμήκης υδροδυναμική διασπορά του είδους
i, $\mathrm{L}^2/\mathrm{t}.$
- D_{yi} εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά του είδους
i, $\mathrm{L}^2/\mathrm{t}.$
- D_{zi} καταχόρυφη υδροδυναμιχή διασπορά του είδους
i, $\mathrm{L}^2/\mathrm{t}.$
- D_{ei} αποτελεσματική σταθερά διάχυσης του σωματιδίου
i, ${
 m L}^2/{
 m t}.$
- D_{iw} αποτελεσματική σταθερά διάχυσης του σωματιδίου
i, σε νερό, $\mathrm{L}^2/\mathrm{t}.$
- F_c συνάρτηση πηγής κολλοειδών, $M_c/L^3 t.$
- F_v συνάρτηση πηγής ιών, $M_v/L^3 t.$
- iείδος c=κολλοειδή, v=ιοί, vc=σύμπλοκα ιών-κολλοειδών.
- L_x μήχος πορώδους μέσου, L.
- L_y πλάτος πορώδους μέσου, L.
- L_z ύψος πορώδους μέσου, L.

L	μήκος, L.
M_c	μάζα χολλοειδών, M _c .
M_s	μάζα στερεού πορώδους, M _s .
M_v	μάζα ιών, Μ _v .
n_x	αριθμός κελιών διακριτοποίησης χ-διεύθυνσης, (-).
Q	παροχή, $\mathrm{L}^3/\mathrm{t}.$
$r_{c-c*^{(i)}}$	ρυθμός μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης κολλοειδών επάνω στον στερεό υδροφορέα, $1/{ m t}.$
$r_{c*^{(r)}-c}$	ρυθμός αποχόλλησης χολλοειδών από τον στερεό υδροφορέα, $1/t.$
$r_{c-c*}(r)$	ρυθμός αντιστρέψιμης προσκόλλησης κολλοειδών επάνω στον στερεό υδροφορέα, $1/t.$
r_{v-v^*}	ρυθμός προσκόλλησης των ιών επάνω στο στερεό πορώδες, $1/t.$
r_{v^*-v}	ρυθμός αποχόλλησης των ιών από το στερεό πορώδες, $1/t.$
r_{v-vc}	σταθερά ρυθμού προσκόλλησης των ιών σε αιωρούμενα κολλοειδή, $L^6/M_c^2t.$
r_{vc-v}	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από αιωρούμενα κολλοειδή, $1/{ m t.}$
$r_{v-v^*c^*}$	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης ιών σε κολλοειδή που είναι ήδη προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, $L^6/M_c^2t.$
$r_{vc-v^*c^*}$	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης συσσωμάτων ιών-κολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, $1/{ m t}.$
$r_{v^*c^*-v}$	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-κολλοειδών που ήταν προσκολλημένα επάνω στον υδροφορέα, $1/{ m t.}$
$r_{v^*c^*-vc}$	συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης συσσωμάτων ιών-χολλοειδών από το στερεό πορώδες, $1/{ m t}.$
t_p	διάρκεια πηγής, t.
U	ενδοπορώδης ταχύτητα, $\mathrm{L/t.}$
X	Καρτεσιανή διαμήκης x διεύθυνση, L.
Y	Καρτεσιανή εγχάρσια y διεύθυνση, L
Ζ	Καρτεσιανή κατακόρυφη z διεύθυνση, L.

2.8.2 Ελληνικά σύμβολα

		¢ /	¢ / /	(1^{+}) $(1^{$
$\Omega \tau$	GUNTEVEGTUC	$0 \alpha u n x n c$	οιασπαρσιμοτητας	(dispersivity) L
$\alpha_{\rm L}$	001101100 11			(dispersive), 10,

- $\delta(x)$ τροποποιημένη συνάρτηση Dirac delta , 1/L.
- θ το πορώδες του υλιχού του υδροφορέα, (L³ voids)/(L³ solid matrix).
- λ_v ρυθμός αποδόμησης αιωρουμένων ιών, 1/t.
- λ_v* ρυθμός αποδόμησης προσχολλημένων ιών επάνω στο στερεό πορώδες, 1/t.
- λ_{vc} ρυθμός αδρανοποίησης αιωρούμενων συμπλόκων ιών-κολλοειδών, 1/t.
- λ^{*}_{vc} ρυθμός αδρανοποίησης ιών προσκολλημένων επάνω σε κολλοειδή, που όμως ήδη
 είναι προσκολλημένα επάνω στον υδροφορέα, 1/t.
- Λ_{v-vc} ρυθμός συσσώρευσης μάζας εξαιτίας της προσχόλλησης των αιωρουμένων ιών σε αιωρούμενα σωματίδια χολλοειδών, M_v/L^3t .
- $\Lambda_{v-v^*c^*}$ ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω προσχόλλησης ιών σε χολλοειδή που είναι ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, M_v/L^3t .
- Λ_{vc-v} ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω αποκόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-κολλοειδών, $M_v/L^3t.$
- $\Lambda_{v^*c^*-v}$ ρυθμός συσσώρευσης μάζας λόγω αποκόλλησης των ιών από κολλοειδή που είναι ήδη προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, M_v/L^3t .
- $\Lambda_{vc-v^*c^*}$ ρυθμός συσσώρευσης μάζας που οφείλεται στην προσχόλληση των σωματιδίων ιώνχολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, M_v/L^3t .
- $\Lambda_{v^*c^*-vc}$ ρυθμός συσσώρευσης μάζας που οφείλεται στην αποχόλληση συσσωμάτων ιών-χολλοειδών από το στερεό πορώδες, $M_v/L^3t.$
- ho_b πυχνότητα του πορώδους μέσου, ${
 m M_s/L^3}.$
- au^* δαιδαλώδες των πόρων, (-).

Evp	C	Con	0	t	
LAP.	(pfu/mL)	(mg/mL)	≪ (mL/min)	$(\min)^{op}$	(cm/min)
	(pra/mil)	((1112/11111)	(11111)	(0111/11111)
		MS2–KGa-1b			
Exp. 1	51500	62.8	0.8	190.0	0.38
Exp. 2	2425	69.1	1.5	117.0	0.74
Exp. 3	4738	63.8	2.5	75.0	1.21
		Φ X174–KGa-1b			
Exp. 1	1418.4	54.3	0.8	190.0	0.38
Exp. 2	3237.5	57.4	1.5	119.0	0.74
Exp. 3	12366.6	62.8	2.5	75.0	1.21
		MS2–STx-1b			
Exp. 1	406000	115.3	0.8	180.0	0.38
Exp. 2	181333	91.2	1.5	119.0	0.74
Exp. 3	520333	87.6	2.5	75.5	1.21
		$\Phi X174$ –STx-1b			
Exp. 1	40000	78.5	0.8	197.0	0.38
Exp. 2	61667	78.5	1.5	121.0	0.74
Exp. 3	84800	100.7	2.5	75.0	1.21

Πίνακας 2.1: Φυσικών παραμέτρων πειράματος συμμεταφοράς*

			MS2- KGa-1b			FX174– KGa-1b			MS2- STx-1b			FX174– STx-1b	
Parameter	Status	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 1	Exp. 2 Col	Exp. 3 lloid_transno	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
D_{xc}	SC^{\ddagger}	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0
(cm^2/min)	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$cm^2/min) D_{zc}$	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$cm^{-}/min)$	Fitted	0.014 ± 0.01	0.014 ± 0.001	0.03 ± 0.02	0.007 ± 0.002	$0.028{\pm}0.002$	0.058 ± 0.02	0.013 ± 0.01	0.018 ± 0.001	0.044 ± 0.02	0.011 ± 0.004	0.040 ± 0.005	0.0396 ± 0.01
$\begin{pmatrix} 1/min \end{pmatrix}$	VC†	0.037	0.006	0.045	0.01	0.078	0.081	0.025	0.013	0.047	0.015	0.293	0.132
$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	Fitted	0.12 ± 0.05	0.021 ± 0.01	$0.138 {\pm} 0.05$	0.042 ± 0.002	0.112 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.043 ± 0.01	0.0369 ± 0.01	0.087 ± 0.04	0.018 ± 0.012	0.248 ± 0.2	$0.319{\pm}0.6$
(110011 / +)					Coll	oid And Vir	us Cotransp	ort					
$D_{xv} \ cm^2/min)$	VC†	0.11	0.13	0.17	0.12	0.53	0.5	0.14	0.21	0.46	0.18	0.12	0.63
D_{yv}	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{Cm}{D_z v}$	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{cm}{D_{xvc}}/\frac{mm}{m}$	$\mathrm{Im}_{\uparrow}^{\dagger}$	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0	0.3	0.7	1.0
$D_{yvc} D_{yvc}$	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D_{zvc}^{zvc}	Fixed	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$cm^{-}/min)$	Fitted	0 014+0 01	0.050+0.01	0.049+0.09	0.034 ± 0.005	0.016+0.009	0.078 ± 0.03	0.011 ± 0.001	0.045+0.09	0.054+0.009	0 014+0 03	0.098+0.01	0.039+0.01
$v^{(1)}(1/min) = v^{(1)}(1/min)$	Im‡	0.007	0.026	0.021	0.017	0.008	0.039	0.005	0.022	0.027	0.007	0.014	0.016
$v_c (1/min)$	SC	9.6 10-4	9.63, 10-4	0.02	9.6E-4	0.029	0.024	0.009	0.007	0.057	0.009	0.007	0.057
$\sum_{vc}^{r}(1/min)$	sC†	4.8'10-4 0.087	4.81 '10-4 0.650	0.01	4.8E-4 © 0F 4	0.014	0.012	0.004	0.004	0.028	0.0043 8.0.10.4	0.0037	0.029
(1/min)	201	100.0	000.0	0000	10.0	0.000	100.0	670.0	e T0.0	F-01 0.0	F-01 0.0	077.0	017-0
r_{v*-v}	Fitted	0.6 ± 0.2	$0.54{\pm}0.2$	0.017 ± 0.01	$3.54{\pm}1.5$	0.067 ± 0.02	0.52 ± 0.2	0.058 ± 0.02	0.096 ± 0.04	$0.490{\pm}0.25$	$0.236{\pm}0.08$	0.553 ± 0.07	1.83 ± 0.2
r_{v-vc}	Fitted	0.002 ± 0.001	0.015 ± 0.01	0.063 ± 0.01	0.009 ± 0.02	$0.34 {\pm} 0.08$	0.08 ± 0.06	$0.038 {\pm} 0.02$	0.077 ± 0.05	$0.09{\pm}0.04$	0.012 ± 0.01	0.013 ± 0.03	0.015 ± 0.01
$m^{-}/mgmin)$ r_{vc-v}	Im_{1}^{+}	0.069	0.022	0.050	0.071	0.039	0.210	0.078	0.025	0.248	0.069	0.053	0.480
(1/min)													
${r_{v-v^*c^*} \over m^3/mgmin}$	Imț	0.002	0.015	0.063	0.009	0.34	0.08	0.038	0.077	0.09	0.012	0.013	0.015
$r_{vc-v^*c^*}$ (1/min)	VC†	0.002	0.001	0.005	1.3E-4	0.027	0.014	0.003	0.009	0.077	0.001	0.2038	0.058
$T_v *_c * -v$ (1/min)	VC†	0.069	0.022	0.050	0.071	0.039	0.210	0.078	0.025	0.248	0.069	0.053	0.480
$r_{v^*c^*-vc}$	VC†	0.049	0.06	0.038	0.045	0.07	8.36E-4	0.060	0.055	0.050	0.045	0.740	0.060

Κεφάλαιο 2.	Μαθηματική	μοντελοποίηση	συμμεταφοράς	χολλοειδών χαι	ιιών
				σε πορώδη ι	ιέσα

38

Πίνακας 2.3: Τιμές παραμέτρων για την αριθμητική λύση

Παράμετροι	Τιμές
Αριθμός χελιών	500-1000
Χρονικό βήμα διακριτοποιήσης (Δt) [min]	0.01 - 0.05
Χωρικό βήμα διακριτοποιήσης (Δx) [cm]	0.03-0.06
Αριθμός Peclet	$<\!2$
Αριθμός Crout	<1
Σχετική ακρίβεια στον κυρίως επιλυτή που ελέγχεται από τ α $\mathrm{d} x$ και $\mathrm{d} t$	0.05
Σ χετική ακρίβεια μεταξύ επαναλήψεων για ένα συγκεκριμένο ${ m dt}$	10E-5
Σχετική ακρίβεια ODE Solver	10E-5
Απόλυτη ακρίβεια ODE Solver	10E-35

Βιβλιογραφία

- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. (1995a). Modeling of Colloid and Colloid-Facilitated Contaminant Transport in a 2-Dimensional Fracture with Spatially-Variable Aperture. *Transport* in Porous Media, 20(3):197–221.
- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. V. (1994). Analytical solutions for one-dimensional colloid transport in saturated fractures. *Advances in Water Resources*, 17(5):283–296.
- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. V. (1995b). Analysis of a model for contaminant transport in fractured media in the presence of colloids. *Journal of Hydrology*, 165(1-4):261–281.
- Anders, R. and Chrysikopoulos, C. V. (2006). Evaluation of the factors controlling the timedependent inactivation rate coefficients of bacteriophage MS2 and PRD1. *Environmental Science* and Technology, 40(10):3237–3242.
- Anders, R. and Chrysikopoulos, C. V. (2009). Transport of viruses through saturated and unsaturated columns packed with sand. *Transport in Porous Media*, 76(1):121–138.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J. I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K. H., Bernhard, G., and Nitsche, H. (2002). Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58(1-2):1–12.
- Bekhit H. M., M. A. E.-K. and Hassan, A. E. (2009). Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: Model development and verification. J. Contam. Hydrol., 108:152–167.
- Bradford, S. A., Torkzaban, S., and Simunek, J. (2011). Modeling colloid transport and retention in saturated porous media under unfavorable attachment conditions. *Water Resources Research*, 47(10).
- Chrysikopoulos, C. V. and Aravantinou, A. F. (2012). Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234:148–157.
- Chrysikopoulos, C. V. and James, S. C. (2003). Transport of neutrally buoyant and dense variably sized colloids in a two-dimensional fracture with anisotropic aperture. *Transport in Porous Media*, 51(2):191–210.
- Chrysikopoulos, C. V., Masciopinto, C., La Mantia, R., and Manariotis, I. D. (2010). Removal of biocolloids suspended in reclaimed wastewater by injection into a fractured aquifer model. *Environmental Science and Technology*, 44(3):971–977.
- Chrysikopoulos, C. V., Roberts, P. V., and Kitanidis, P. K. (1990). One-dimensional solute transport in porous media with partial well-to-well recirculation: Application to field experiments. *Water Resources Research*, 26(6):1189–1195.

- Chrysikopoulos, C. V. and Sim, Y. (1996). One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time- dependent distribution coefficient. *Journal of Hydrology*, 185(1-4):199–219.
- Chrysikopoulos, C. V. and Syngouna, V. I. (2012). Attachment of bacteriophages MS2 and Φ X174 onto kaolinite and montmorillonite: Extended-DLVO interactions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92:74–83.
- Chrysikopoulos, C. V., Syngouna, V. I., Vasiliadou, I. A., and Katzourakis, V. E. (2012). Transport of Pseudomonas putida in a 3-D Bench Scale Experimental Aquifer. *Transport in Porous Media*, 94(3):617–642.
- Chu, Y., Jin, Y., Baumann, T., and Yates, M. V. (1982). Effect of soil properties on saturated and unsaturated virus transport through columns. *Journal of environmental quality*, 32(6):2017–2025.
- Compère, F., Porel, G., and Delay, F. (2001). Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 49(1-2):1–21.
- Corapcioglu, M. Y. and Kim, S. (1995). Modeling Facilitated Contaminant Transport by Mobile Bacteria. Water Resources Research, 31(11):2639–2647.
- Craun, G. F., Brunkard, J. M., Yoder, J. S., Roberts, V. A., Carpenter, J., Wade, T., Calderon, R. L., Roberts, J. M., Beach, M. J., and Roy, S. L. (2010). Causes of outbreaks associated with drinking water in the United States from 1971 to 2006.
- de Jonge, L. W., Moldrup, P., Rubæk, G. H., Schelde, K., and Djurhuus, J. (2004). Particle Leaching and Particle-Facilitated Transport of Phosphorus at Field Scale. *Vadose Zone Journal*, 3(2):462.
- Doherty, J. (2005.). *PEST: Software for model-independent parameter estimation, Watermark Numerical Computing.*
- Fong, T. T., Mansfield, L. S., Wilson, D. L., Schwab, D. J., Molloy, S. L., and Rose, J. B. (2007). Massive microbiological groundwater contamination associated with a waterborne outbreak in Lake Erie, South Bass Island, Ohio. *Environmental Health Perspectives*, 115(6):856–864.
- Grolimund, D. and Borkovec, M. (2006). Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(3-4):155–175.
- Gschwend, P. M., Backhus, D. A., MacFarlane, J. K., and Page, A. L. (1990). Mobilization of colloids in groundwater due to infiltration of water at a coal ash disposal site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6(4):307–320.
- Harvey, R. W. and Garabedlan, S. P. (1991). Use of Colloid Filtration Theory in Modeling Movement of Bacteria through a Contaminated Sandy Aquifer. *Environmental Science and Technology*, 25(1):178–185.
- Huilian, M. and Johnson, W. P. (2010). Colloid retention in porous media of various porosities: Predictions by the hemispheres-in-cell model. *Langmuir*, 26(3):1680–1687.

Κεφάλαιο 2. Μαθηματική μοντελοποίηση συμμεταφοράς κολλοειδών και ιών σε πορώδη μέσα

- James, S. C., Bilezikjian, T. K., and Chrysikopoulos, C. V. (2005). Contaminant transport in a fracture with spatially variable aperture in the presence of monodisperse and polydisperse colloids. Stochastic Environmental Research and Risk Assessment, 19(4):266–279.
- James, S. C. and Chrysikopoulos, C. V. (1999). Transport of polydisperse colloid suspensions in a single fracture. Water Resources Research, 35(3):707–718.
- James, S. C. and Chrysikopoulos, C. V. (2003). Analytical solutions for monodisperse and polydisperse colloid transport in uniform fractures. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 226(1-3):101-118.
- Jin, Y. and Flury, M. (2002). Fate and transport of viruses in porous media. Advances in agronomy, 77:39-102.
- Keller, A. A., Sirivithayapakorn, S., and Chrysikopoulos, C. V. (2004). Early breakthrough of colloids and bacteriophage MS2 in a water-saturated sand column. Water Resources Research. 40(8).
- Kersting, A. B., Efurd, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K., and Thompson, J. L. (1999). Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. Nature, 397(6714):56–59.
- Kim, H. N., Bradford, S. A., and Walker, S. L. (2009). Escherichia coli O157:H7 Transport in Saturated Porous Media: Role of Solution Chemistry and Surface Macromolecules. Environmental Science & Technology, 43(12):4340-4347.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., and Elimelech, M. (1999). Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. Advances in Agronomy, 66(C):121–193.
- Maxwell, R. M., Welty, C., and Harvey, R. W. (2007). Revisiting the Cape Cod bacteria injection experiment using a stochastic modeling approach. Environmental science \mathcal{C} technology. 41(15):5548-58.
- McCarthy, J. F. (1998). Colloid-facilitated transport of contaminants in groundwater: mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *Physics and* Chemistry of the Earth, 23(2):171–178.
- McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R., and Sitar, N. (1986). Particle transport through porous media. Water Resour Res.
- McGechan, M. and Lewis, D. (2002). Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles. *Biosystems Engineering*, 83(3):255–273.
- Mibus, J., Sachs, S., Pfingsten, W., Nebelung, C., and Bernhard, G. (2007). Migration of $\operatorname{uranium}(IV)/(VI)$ in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study. Journal of Contaminant Hydrology, 89(3-4):199–217.
- Mills, W. B., Liu, S., and Fong, F. K. (1991). Literature Review and Model (COMET) for Colloid/Metals Transport in Porous Media. Ground Water, 29(2):199–208.

- Neng-Chuan, T. and Chun-Ping, J. (2007). Analytical modeling for colloid-facilitated transport of N-member radionuclides chains in the fractured rock. *Nuclear Science and Techniques/Hewuli*, 18(6):336–343.
- Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R. S., and Harris, W. (1996). Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(2):189–204.
- Pang, L., Close, M. E., Noonan, M. J., Flintoft, M. J., and van den Brink, P. (2005). A laboratory study of bacteria-facilitated cadmium transport in alluvial gravel aquifer media. *Journal of* environmental quality, 34(1):237–247.
- Pang, L. and Šimůnek, J. (2006). Evaluation of bacteria-facilitated cadmium transport in gravel columns using the HYDRUS colloid-facilitated solute transport model. *Water Resources Research*, 42(12).
- Park, N., Blanford, T. N., and Huyakorn, P. S. (1992). VIRALT: A modular semi-analytical and numerical model for simulating viral transport in ground water. *International Ground Water Modeling Center, Golden, CO.*
- Ratha, D. N., Hari Prasad, K. S., and Ojha, C. S. (2009). Analysis of Virus Transport in Groundwater and Identification of Transport Parameters. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic,* and Radioactive Waste Management, 13(2):98–109.
- Reynolds, K. A., Mena, K. D., and Gerba, C. P. (2008). Risk of waterborne illness via drinking water in the United States. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 192:117–158.
- Ronen, D., Magaritz, M., Weber, U., Amiel, A. J., and Klein, E. (1992). Characterization of suspended particles collected in groundwater under natural gradient flow conditions. *Water Resources Research*, 28(5):1279–1291.
- Saiers, J. E. and Hornberger, G. M. (1996). The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resources Research*, 32(1):33–41.
- Schenk, O. and Gartner, K. (2004). Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO. In *Future Generation Computer Systems*, volume 20, pages 475–487.
- Sen, T. K. (2011). Processes in pathogenic biocolloidal contaminants transport in saturated and unsaturated porous media: A review.
- Sen, T. K. and Khilar, K. C. (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media.
- Severino, G., Cvetkovic, V., and Coppola, A. (2007). Spatial moments for colloid-enhanced radionuclide transport in heterogeneous aquifers. *Advances in Water Resources*, 30(1):101–112.
- Shamir, U. Y. and Harleman, D. R. F. (1967). Numerical solutions for dispersion in porous mediums. Water Resources Research, 3(2):557–581.

- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. (1996a). Analytical models for one-dimensional virus transport in saturated porous media (vol 31, pg 1429, 1995). *Water Resources Research*, 32(5):2607–2611.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. (1998). Three-dimensional analytical models for virus transport in saturated porous media. *Transport in Porous Media*, 30(1):87–112.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1996b). One-Dimensional Virus Transport in Porous Media With Time-Dependent Inactivation Rate Coefficients. Water Resources Research, 32(8):2607– 2611.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1999). Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources*, 22(5):507–519.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environmental Science and Technology*, 44(12):4539–4544.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2012). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130:11–24.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2013). Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 416(1):56–65.
- Tatalovich, M. E., Lee, K. Y., and Chrysikopoulos, C. V. (2000). Modeling the transport of contaminants originating from the dissolution of DNAPL pools in aquifers in the presence of dissolved humic substances. *Transport in Porous Media*, 38(1):93–115.
- Tim, U. S. and Mostaghimi, S. (1991). Model for Predicting Virus Movement Through Soils. Groundwater, 29(2):251–259.
- Tong, M. and Johnson, W. P. (2007). Colloid population heterogeneity drives hyperexponential deviation from classic filtration theory. *Environmental Science and Technology*, 41(2):493–499.
- Vasiliadou, I. A. and Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, 47(2).
- Vasiliadou, I. A., Papoulis, D., Chrysikopoulos, C. V., Panagiotaras, D., Karakosta, E., Fardis, M., and Papavassiliou, G. (2011). Attachment of Pseudomonas putida onto differently structured kaolinite minerals: A combined ATR-FTIR and 1H NMR study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2):354–359.
- Villholth, K. G., Jarvis, N. J., Jacobsen, O. H., and de Jonge, H. (2000). Field Investigations and Modeling of Particle-Facilitated Pesticide Transport in Macroporous Soil. *Journal of Environment Quality*, 29(4):1298.

- Walshe, G. E., Pang, L., Flury, M., Close, M. E., and Flintoft, M. (2010). Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. *Water Research*, 44(4):1255–1269.
- Zhuang, J. and Jin, Y. (2003). Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns: Effects of ionic strength and composition. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60(3-4):193–209.

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

κεφαλαίο 3

Μοντελοποίηση συμμεταφοράς πυκνών κολλοειδών και ιών σε τρισδιάστατα πορώδη μέσα

3.1 Περίληψη

Ένα τρισδιάστατο αριθμητικό μοντέλο αναπτύχθηκε για να περιγράψει την ταυτόχρονη μεταφορά (συμμεταφορά) πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε ομοιογενές, χορεσμένο με νερό, πορώδες μέσο στο οποίο έχει αναπτυχθεί οριζόντια ομοιόμορφη ροή. Για τα πυχνά χολλοειδή γίνεται η υπόθεση ότι υπάρχουν σε δύο διαφορετικές φάσεις: σε υδατική φάση ή προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες. Οι ιοί μπορεί να βρίσχονται σε υδατιχή φάση, από την οποία μπορούν είτε να προσχολληθούν επάνω σε χολλοειδή, είτε επάνω στο στερεό πορώδες είτε αχόμα σε χολλοειδή τα οποία έχουν ήδη προσχολληθεί επάνω στο στερεό πορώδες. Οι ιοί σε όλες τις τέσσερις φάσεις (προσχολλημένοι επάνω στο στερεό πορώδες, αιωρούμενοι σε υδατική φάση η οποία είτε προσκολλάται επάνω σε αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια δημιουργώντας συσσωματώματα, είτε προσκολλάται επάνω σε κολλοειδή προηγουμένως προσκολλημένα στον υδροφορέα) μπορούν να υποστούν αδρανοποίηση με διαφορετιχούς συντελεστές αδρανοποίησης. Επιπλέον για τους ιούς και τα πυχνά κολλοειδή γίνεται η παραδοχή ότι παρουσιάζουν ταχύτητα καθίζησης ως συνέπεια της βαρυντικής δύναμης που ασκείται πάνω τους. Βέβαια λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ιοί έχουν μικρό μέγεθος και πυκνότητα, είναι λογικό να έχουν αμελητέα ταχύτητα καθίζησης. Οι διαφοριχές εξισώσεις που διέπουν το μοντέλο επιλύθηχαν αριθμητιχά με μεθόδους πεπερασμένων διαφορών, χρησιμοποιώντας υπονοούμενα ή ρητά σχήματα επίλυσης. Προσομοιώσεις έδειξαν ότι η παρουσία πυχνών χολλοειδών μπορεί είτε να διευχολύνει είτε να εμποδίσει την οριζόντια μεταφορά των ιών. Σίγουρα όμως μπορεί να καταστήσει δυνατή την κατακόρυφη μεταφορά τους.
3.2 Εισαγωγή

Η μεταφορά βιοχολλοειδών (ιοί, βαχτήρια, πρωτόζωα) σε υδροφορείς έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή από πολλούς μηγανικούς περιβάλλοντος και υδρογεωλόγους, επειδή ασθένειες που σχετίζεται με το πόσιμο νερό, συχνά συνδέονται άμεσα με τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων (Craun et al., 2010). Τα βιοχολλοειδή μπορεί να εισέλθουν στο νερό εξαιτίας τυχαίων εχλύσεων λυμάτων, μη στεγανών σωλήνων απογέτευσης, σηπτικών δεξαμενών, γεωργικών πρακτικών, ΧΥΤΑ και τεγνητών δραστηριοτήτων εμπλουτισμού των υπόγειων υδάτων (Anders and Chrysikopoulos, 2005; Chrysikopoulos et al., 2010; Chu et al., 1982; Masciopinto et al., 2008; Sim and Chrysikopoulos, 2000). Η μεταφορά βιοχολλοειδών στο υπέδαφος επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της χημείας του νερού, το επίπεδο χορεσμού του νερού, τη ενδοπορώδη ταχύτητα, το ρυθμό προσχόλλησης των χολλοειδών επάνω στον υδροφορέα, του μεγέθους των χόχχων, του ρυθμού αδρανοποίησης, της θερμοχρασία, και της βαρυντικής καθίζησης (Anders and Chrysikopoulos, 2006; Chen et al., 2010; Chrysikopoulos and Aravantinou, 2012, 2014; Jin et al., 1997; Kim et al., 2009; Ma et al., 2011; Syngouna and Chrysikopoulos, 2011; Torkzaban et al., 2008; Wan et al., 1995). Κολλοειδή, τα οποία είναι φυσικώς απαντώμενα στα υπόγεια ύδατα, ως αποτέλεσμα της καθίζησης υπέρκορεσμένων φάσεων, γεώτρησης, διάλυσης τσιμεντοκονιών και απόπλυσης από την ακόρεστη ζώνη (Compère et al., 2001; Gschwend et al., 1990), μπορεί να χρησιμεύσουν ως φορείς που είτε εμποδίζουν ή ενισχύουν τη μεταφορά των αιωρούμενων βιοχολλοειδών, ανάλογα με τις φυσιχοχημιχές συνθήχες του υδροφορέα (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1995b; Artinger et al., 2002; James et al., 2005; Kretzschmar et al., 1999; McCarthy and Zachara, 1989; McGechan and Lewis, 2002; Mibus et al., 2007; Ouyang et al., 1996; Saiers and Hornberger, 1996; Sen and Khilar, 2006; Severino et al., 2007; Syngouna and Chrysikopoulos, 2013, 2015; Tatalovich et al., 2000; Villholth et al., 2000; Walshe et al., 2010). Πολλές αναλυτικές και αριθμητικές λύσεις μονοδιάστατων και τρισδιάστατων μοντέλων μεταφοράς (Anders and Chrysikopoulos, 2009; Bradford et al., 2011; Chrysikopoulos and Sim, 1996; Chrysikopoulos et al., 2012; Harvey and Garabedlan, 1991; Park et al., 1992; Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1995, 1996; Tim and Mostaghimi, 1991) χολλοειδών και βιοχολλοειδών σε πορώδη μέσα (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014; Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011) είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία. Ω στόσο, η συλλογή των μαθηματιχών μοντέλων για τη μεταφορά των πυχνών χολλοειδών σε πορώδη μέσα είναι περιορισμένη (Chrysikopoulos and Syngouna, 2014; Flowers and Hunt, 2007). Ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν να βελτιωθεί το μοντέλο τρισδιάστατης συμμεταφοράς ιών χολλοειδών που αναπτύχθηκε από τους Katzourakis and Chrysikopoulos (2014) και να επεκταθεί περαιτέρω ώστε να λάβει υπόψη του την "περιορισμένη" καθίζηση πυκνών κολλοειδών, όπως προτείνεται από τους Chrysikopoulos and Syngouna (2014). Σύμφωνα με όσα γνωρίζουμε, ένα μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει την συμμεταφορά πυχνών χολλοειδών χαι ιών σε τρισδιάστατο χορεσμένο, ομοιογενές πορώδες μέσο όπου έχει αναπτυχθεί οριζόντια ροή, λαμβάνοντας υπόψη την "περιορισμένη" καθίζηση πυχνών χολλοειδών δεν έχει παρουσιαστεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία.

3.3 Μαθηματική μοντελοποίηση

Το μαθηματιχό μοντέλο συμμεταφοράς που προτείνεται στην παρούσα εργασία αποτελείται από δύο μερικές διαφορικές εξισώσεις (ΜΔΕ) και από ένα σύνολο αρχικών συνοριακών συνθηκών. Η πρώτη διαφορική περιγράφει τη μεταφορά των πυκνών κολλοειδών και βασίζεται σε προηγούμενα έργα των Sim and Chrysikopoulos (1998, 1999), Katzourakis and Chrysikopoulos (2014), Wan et al. (1995) χαι Chrysikopoulos and Syngouna (2014). Η δεύτερη διαφοριχή περιγράφει τη μεταφορά των ιών παρουσία των πυχνών χολλοειδών, βασίζεται στους Abdel-Salam and Chrysikopoulos (1995a,b); Bekhit H. M. and Hassan (2009); Katzourakis and Chrysikopoulos (2014); Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011) και πλέον περιέχει πρόσθετες τροποποιήσεις ώστε να λάβει υπόψη της, την "περιορισμένη" καθίζηση πυχνών χολλοειδών (restricted settling). Σημειώνεται ότι το προτεινόμενο μαθηματικό μοντέλο υποθέτει ότι τα πυχνά χολλοειδή μπορούν είτε να αιωρούνται σε υδατιχή φάση $[M_c/L^3]$, είτε να είναι προσκολλημένα επάνω στον στερεό υδροφορέα, $[M_c/M_s]$. Επιπλέον το μαθηματικό μοντέλο υποθέτει ότι οι ιοί μπορούν να βρίσχονται αιωρούμενοι σε υδατιχή φάση, $[M_v/L^3]$, προσχολλημένοι σε αιωρούμενα κολλοειδή, $[M_v/M_c]$, προσκολλημένοι επάνω στον στερεό υδροφορέα $[M_v/M_s]$, και προσκολλημένοι επάνω σε κολλοειδή που ήδη έχουν προσκολληθεί επάνω στο στερεό υδροφορέα, $[M_v/M_c]$. Σημειώνεται εδώ ότι οι δείχτες c, ν, και vc αντιπροσωπεύουν τα κολλοειδή, τους ιούς, και τα σύμπλοκα ιών κολλοειδών, αντίστοιχα. Επίσης ο όρος Μ_c αντιπροσωπεύει τη μάζα των κολλοειδών,ο M_v τη μάζα των ιών, και ο M_s τη μάζα του στερεού υδροφορέα. Οι έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις που περιγράφονται στο νέο μαθηματικό μοντέλο απεικονίζονται γραφικά στο Σχήμα 3.1.





Η μεταφορά των πυχνών χολλοειδών σωματιδίων σε τρισδιάστατο, χορεσμένο με νερό, ομοιογενές πορώδες μέσο, όπου υπάρχει αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή, λαμβάνοντας υπόψη τις επιδράσεις της

βαρύτητας και της κινητικής προσκόλλησης επάνω στο στερεό πορώδες, διέπεται από την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{\partial C_{c}(t,x,y,z)}{\partial t} + \frac{\rho_{b}}{\theta} \frac{\partial C_{c^{*}}(t,x,y,z)}{\partial t} - D_{xc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial x^{2}} - D_{yc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial y^{2}} - D_{zc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial z^{2}} + \left(U_{x} + U_{cs(\pm i)}\right) \frac{\partial C_{c}(t,x,y,z)}{\partial x} + U_{cs(-k)} \frac{\partial C_{c}(t,x,y,z)}{\partial z} = F_{c}(t,x,y,z)$$
(3.1)

όπου t [t] είναι ο χρόνος; x [L] είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες στην διαμήκη διεύθυνση; y [L] είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες στην εγκάρσια διεύθυνση; z [L] είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες στην κατακόρυφη διεύθυνση; ρ_b [M_s/L^3] είναι η πυκνότητα του στερεού πορώδους; θ [-] είναι το πορώδες του υδροφορέα; D_{xc} , D_{yc} , D_{zc} [L^2/t] είναι η διαμήκης, εγκάρσια και κατακόρυφη παράμετρος υδροδυναμικής διασποράς των αιωρουμένων κολλοειδών, αντίστοιχα; F_c [M_c/L^3t] είναι μια γενικής μορφής συνάρτηση πηγής κολλοειδών; U_x [L/t] είναι η μέση ενδοπορώδης ταχύτητα στην κ διεύθυνση; $U_{cs(\pm i)}$ [L/t] και $U_{cs(-k)}$ [L/t] είναι τα διανύσματα $\pm x$ (διεύθυνσης) και -z (διεύθυνσης) της "σωματιδιακής περιορισμένης" ταχύτητας καθίζησης, που δεν είναι τίποτα άλλο από μια τροποποίηση της "ελεύθερης" ταχύτητας καθίζησης (που χρησιμοποιείται συχνά σε στάσιμα νερά (Russel et al., 1989)) και τώρα εφαρμόζεται σε κοκκώδη πορώδη μέσα (Chrysikopoulos and Syngouna, 2014):

$$U_{cs(\pm i)} = f_s \frac{(\rho_p - \rho_w) d_p^2}{18\mu_w} g_{(\pm i)}$$
(3.2)

$$U_{cs(-k)} = f_s \frac{(\rho_p - \rho_w) d_p^2}{18\mu_w} g_{(-k)}$$
(3.3)

όπου f_s [-] είναι ο συντελεστής διόρθωσης ο οποίος λαμβάνει υπόψη του την καθίζηση στην παρουσία κοκκώδους πορώδους υδροφορέα; ρ_w $[M/L^3]$ είναι η πυκνότητα του υγρού (νερό); ρ_p $[M/L^3]$ είναι η πυκνότητα των κολλοειδών σωματιδίων; μ_w [M/(Lt)] είναι το δυναμικό ιξώδες του νερού; και $g_{(\pm i)}$ $[L/t^2]$ και $g_{(-k)}$ $[L/t^2]$ είναι τα διανύσματα της ταχύτητας στην x και στην z διεύθυνση, τα οποία ορίζονται ως εξής:

$$g_{(\pm i)} = g \, \cos\beta \tag{3.4}$$

$$g_{(-k)} = -g \sin\beta \tag{3.5}$$

όπου g $[M/t^2]$ είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας; β [°] είναι η γωνία της χύριας χατεύθυνσης της ροής (x-χατεύθυνση) σε σχέση με την χατεύθυνση της βαρύτητας (0° $\leq \beta \leq 180^{\circ}$); $\pm i$ και -k είναι

τα μοναδιαία διανύσματα παράλληλα (±x-κατεύθυνση) και κάθετα (αρνητική z-διεύθυνση) της ροής, αντίστοιχα (βλέπε Σχήμα 3.2); f_s είναι ο συντελεστής διορθώσεως που επιτρέπει τον υπολογισμό του μέσου όρου της καθίζησης που βασίζεται στην ελεύθερη μέση ταχύτητα καθίζησης των σωματιδίων, σε κορεσμένο πορώδες μέσο (Wan et al., 1995):



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση των διανυσμάτων της βαρύτητας: (a) οριζόντια ροή, (b) προς τα πάνω ροή, και (c) προς τα κάτω ροή. Η γωνία β ($0^o \leq \beta \leq 180^o$) είναι μεταξύ της κυρίας ροής (x-διεύθυνση) και της διεύθυνσης της βαρύτητας.

$$f_s = \frac{b + 0.67}{b + 0.93/\varepsilon} \tag{3.6}$$

όπου $b \approx 1$ είναι ό λόγος του μέσου ελεύθερου μήκους καθίζησης προς την ακτίνα των κόκκων και ε $(0 \leq \varepsilon \leq 1)$ είναι παράμετρος διόρθωσης που λαμβάνει υπόψη της την επίδραση της επιφάνειας των κόκκων στην ταχύτητα. Ακόμα $f_s \approx 0.9$ όταν οι υπάρχοντες κόκκοι που βρίσκονται στην στερεή επιφάνεια του πορώδους μέσου δεν προσθέτουν επιπλέον αντίσταση τριβής, αλλά συμβάλλουν μόνο στην τύρβη (Wan et al., 1995). Γίνεται η παραδοχή ότι τα κολλοειδή μπορεί να είναι προσκολλημένα επάνω στον

στερεό υδροφορέα με αντιστρέψιμο, $C_{c^*}^{(r)}$ $[M_c/M_s]$, ή/και με μη αντιστρέψιμο, $C_{c^*}^{(i)}$ $[M_c/M_s]$, τρόπο. Συνεπώς η συγκέντρωση των κολλοειδών που είναι προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες μπορεί να γραφεί ως (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014):

$$C_{c^*} = C_{c^*}^{(r)} + C_{c^*}^{(i)} \tag{3.7}$$

Επίσης, ο αντίστοιχος όρος συσσώρευσης χολλοειδών στην εξ. (3.1) μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{c^*}(t, x, y, z)}{\partial t} = \frac{\rho_b}{\theta} \left[\frac{\partial C_{c^*}^{(r)}(t, x, y, z)}{\partial t} + \frac{\partial C_{c^*}^{(i)}(t, x, y, z)}{\partial t} \right]$$
(3.8)

Ενώ ο αντιστρέψιμος όρος συσσώρευσης δίδεται (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{c^*}^{(r)}(t, x, y, z)}{\partial t} = r_{c-c^{*(r)}} C_c(t, x, y, z) - r_{c^{*(r)}-c} \frac{\rho_b}{\theta} C_{c^*}^{(r)}(t, x, y, z)$$
(3.9)

όπου $r_{c-c*}(r)$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης επάνω στον υδροφορέα, και $r_{c*}(r)-c$ [1/t] είναι ο ρυθμός αποχόλλησης από τον στερεό υδροφορέα. Ο μη αντιστρέψιμος όρος δίδεται από (Compère et al., 2001):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{c^*}^{(i)}(t,x,y,z)}{\partial t} = r_{c-c^{*(i)}} C_c(t,x,y,z)$$

$$(3.10)$$

όπου $r_{c-c*(i)}$ είναι ο ρυθμός μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης επάνω στον στερεό υδροφορέα. Η τρισδιάστατη μεταφορά ιών σε χορεσμένο, ομοιογενές πορώδες μέσο όπου υπάρχει αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή χαι ταυτόχρονα λαμβάνεται υπόψη η προσχόλληση ιών επάνω α) σε αιωρούμενα πυχνά χολλοειδή σωματίδια, β) επάνω στον στερεό υδροφορέα χαι γ) επάνω σε χολλοειδή ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, ενώ επίσης λαμβάνεται υπόψη τόσο η αδρανοποίηση αιωρούμενων όσο χαι προσχολλημένων ιών, χωρίς να αγνοούνται οι υπάρχουσες δυνάμεις του βαρυντιχού πεδίου, διέπεται από την αχόλουθη διαφοριχή εξίσωση:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_v + \frac{\rho_b}{\theta}C_{v^*} + C_cC_{vc} + \frac{\rho_b}{\theta}C_{c^*}C_{v^*c^*}) = D_{xv}\frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + D_{xvc}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(C_cC_{vc}) + D_{yv}\frac{\partial^2 C_v}{\partial y^2} \\
+ D_{yvc}\frac{\partial^2}{\partial y^2}(C_cC_{vc}) + D_{zv}\frac{\partial^2 C_v}{\partial z^2} + D_{zvc}\frac{\partial^2}{\partial z^2}(C_cC_{vc}) \\
- (U_x + U_{vs(\pm i)})\frac{\partial}{\partial x}(C_v + C_cC_{vc}) \\
- U_{vs(-k)}\frac{\partial}{\partial z}(C_v) - U_{vcs(-k)}\frac{\partial}{\partial z}(C_cC_{vc}) \\
- \lambda_v C_v - \lambda_{vc}C_vC_{vc} - \lambda_v * \frac{\rho_b}{\theta}C_{v^*} \\
- \lambda_{v^*c^*}\frac{\rho_b}{\theta}C_{c^*}C_{v^*c^*} + F_v(t, x, y, z)$$
(3.11)

όπου D_{xv} , D_{yv} , D_{zv} $[L^2/t]$ είναι οι διαμήχης, εγχάρσιοι χαι χαταχόρυφοι συντελεστές υδροδυναμιχής διασποράς των ιών; D_{xvc} , D_{yvc} , D_{zvc} $[L^2/t]$ είναι οι διαμήχης, εγχάρσιοι και καταχόρυφοι συντελεστές υδροδυναμιχής διασποράς ιών προσχολλημένων επάνω σε αιωρούμενα χολλοειδή; λ_v [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης αιωρουμένων ιών; λ_{v^*} [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης ιών προσχολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες; λ_{vc} [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης αιωρουμένων συμπλόχων ιών-χολλοειδών; $\lambda_{v^*c^*}$ [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης αιωρουμένων συμπλόχων ιών-χολλοειδών; $\lambda_{v^*c^*}$ [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης αιωρουμένων συμπλόχων ιών-χολλοειδών; $\lambda_{v^*c^*}$ [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης ιών προσχολλημένων επάνω σε χολλοειδή, που όμως ήδη είναι προσχολλημένα επάνω στον υδροφορέα; F_v $[M_v/L^3t]$ είναι μια γενιχή μορφή συνάρτησης πηγής; $U_{vs(-k)}$ [L/t] είναι η "περιορισμένη" ταχύτητα χαθίζησης των ιών; χαι $U_{vcs(-k)}$ [L/t]είναι η "περιορισμένη" ταχύτητα χαθίζησης συμπλόχων ιών χολλοειδών. Σημειώνεται εδώ ότι σε αυτή την εργασία οι ιοί θεωρούνται ότι έχουν μιχρή πυχνότητα χαι όγχο, οπότε έχουν χαι αμελητέα "περιορισμένη" ταχύτητα χαθίζησης ($U_{vs(i)} = U_{vs(-k)} = 0$). Επιπλέον, γίνεται η παραδοχή ότι τα σύμπλοχα ιών-χολλοειδών χαθώς και τα αιωρούμενα χολλοειδή έχουν ίδια "περιορισμένη" ταχύτητα χαθίζησης ($U_{vcs(-k)} = U_{cs(-k)}$). Ο δεύτερος όρος συσσώρευσης στην αριστερή πλευρά της εξ. (3.11) δίνεται από (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{v^*}(t, x, y, z)}{\partial t} = r_{v-v^*} C_v(t, x, y, z) - r_{v^*-v} \frac{\rho_b}{\theta} C_{v^*}(t, x, y, z) - \lambda_{v^*} \frac{\rho_b}{\theta} C_{v^*}(t, x, y, z)$$
(3.12)

όπου r_{v-v^*} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης των ιών επάνω στο στερεό πορώδες; χαι r_{v^*-v} [1/t] είναι ο ρυθμός αποχόλλησης των ιών από το στερεό πορώδες. Ο τρίτος όρος συσσώρευσης στην αριστερή πλευρά της εξ. (3.11) εξίσωσης δίδεται από:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_c C_{vc}) = r_{v-vc} (C_c)^2 C_v - r_{vc-v} (C_c C_{vc}) + \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^* c^* - vc} (C_{c^*} C_{v^* c^*})$$

$$- r_{vc-v^* c^*} (C_c C_{vc}) - \lambda_{vc} C_c C_{vc}$$
(3.13)

όπου $r_{v-vc} \left[L^6/M_c^2 t \right]$ είναι η σταθερά ρυθμού προσκόλλησης των ιών σε αιωρούμενα κολλοειδή; r_{vc-v} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από αιωρούμενα κολλοειδή; $r_{vc-v^*c^*} \left[1/t \right]$ είναι

ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης συσσωμάτων ιών-κολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες; και $r_{v^*c^*-vc} [1/t]$ είναι ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης συσσωμάτων ιών-κολλοειδών από το στερεό πορώδες. Τέλος, ο τέταρτος όρος συσσώρευσης στην αριστερή πλευρά της εξ. (3.11) δίνεται:

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial}{\partial t} (C_{c^*} C_{v^* c^*}) = \frac{\rho_b}{\theta} r_{v-v^* c^*} (C_{c^*})^2 C_v - \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^* c^* - v} (C_{c^*} C_{v^* c^*}) + r_{vc-v^* c^*} (C_c C_{vc}) - \frac{\rho_b}{\theta} r_{v^* c^* - vc} (C_{c^*} C_{v^* c^*}) - \lambda_{v^* c^*} \frac{\rho_b}{\theta} C_{c^*} C_{v^* c^*}$$
(3.14)

όπου $r_{v-v^*c^*}$ $[L^6/M_c^2t]$ είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης ιών σε χολλοειδή που είναι ήδη προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες; χαι $r_{v^*c^*-v}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-χολλοειδών που ήταν προσχολλημένα επάνω στον υδροφορέα. Επίσης γίνεται η παραδοχή ότι για το παρόν μοντέλο συμμεταφοράς, ο σχηματισμός των σωματιδίων $C_{v^*c^*}$ βασίζεται μόνο στα σωματίδια $C_{c^*}^{(r)}$, που σημαίνει ότι τα χολλοειδή που είναι με μη αντιστρέψιμο τρόπο προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες δεν αλληλεπιδρούν με τους ιούς που αιωρούνται σε υδατική φάση. Σημειώνεται ότι οι εξ. (3.13), (3.14) είναι οι βελτιωμένες εχδόσεις των εξισώσεων (16) και (20) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως από τους Katzourakis and Chrysikopoulos (2014). Η γενική μορφή συνάρτησης της πηγής δίδεται από (Sim and Chrysikopoulos, 1999):

$$F_i(t,x,y,z) = G_i(t)W(x,y,z)$$
(3.15)

όπου ο δείχτης i αντιπροσωπεύει είτε χολλοειδή (i = c) ή ιούς (i = v); Gi(t) είναι ο ρυθμός παροχής μάζας του είδους i, με μονάδες [M/t] για μία σημειαχή πηγή χαι $[M/L3^t]$ για μια χωριχή πηγή; και W(x, y, z) χαραχτηρίζει τη φυσιχή γεωμετρία της πηγής, με μονάδες $[1/L^3]$ για μια σημειαχή πηγή και [-] για μια χωριχή πηγή. Ο ρυθμός αποδέσμευσης μάζας για μια συνεχή πηγή δίνεται από:

$$G_i(t) = \frac{M_{mr}}{\theta} H(t)$$
(3.16)

όπου M_{mr} είναι ο ρυθμός αποδέσμευσης μάζας για το είδος
i, με μονάδες $[M_i/t]$ για μια σημειαχή πηγή και $[M_i/L^3t]$ για μία χωρι
χή πηγή; και H(t) [-] είναι η συνάρτηση Heaviside ή βηματική συνάρτηση
($H(t < 0) = 0, H(t \ge 0) = 1$). Για μία σημειαχή γεωμετρία, το W(x,y,z) περιγράφεται ως:

$$W_{i}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \delta(\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_{0})\delta(\mathbf{y} \cdot \mathbf{y}_{o})\delta(\mathbf{z} \cdot \mathbf{z}_{0})$$
(3.17)

όπου x_0 , y_0 , και z_0 είναι καρτεσιανές x-, y-, και z-συντεταγμένες της θέσης του κέντρου της πηγής, αντίστοιχα; και $\delta(x - x_0)$, $\delta(y - y_0)$, και $\delta(y - y_0)$, είναι οι τροποποιημένες συναρτήσεις Dirac delta (π.χ. $\delta = 1$ για $x = x_0$, $\delta = 0$ για $x \neq x_0$). Επίσης, εάν η πηγή είναι ελλειψοειδής τότε η γεωμετρία της W(x,y,z) περιγράφεται ως αχολούθως:

$$W_i(x, y, z) = \begin{cases} \frac{(x-x_0)^2}{l_a^2} + \frac{(y-y_0)^2}{l_b^2} + \frac{(z-z_0)^2}{l_c^2} \le 1\\ 0 \text{ otherwise} \end{cases}$$
(3.18)

όπου l_a , l_b , και l_c είναι οι ημιάξονες της ελλειψοειδούς πηγής παράλληλοι στις x-, y-, και z-διευθύνσεις, αντίστοιχα. Οι απαραίτητες αρχικές και συνοριακές συνθήκες για ένα τρισδιάστατο περιορισμένο υδροφορέα με πεπερασμένες διαστάσεις έχουν ως εξής:

$$C_i(0, x, y, z) = 0 (3.19)$$

$$C_{i}(t,0,y,z) = 0 (3.20)$$

$$\frac{\partial C_i^2(t, L_x, y, z)}{\partial x^2} = 0$$
(3.21)

$$\frac{\partial C_{i}(t,x,0,z)}{\partial y} = \frac{\partial C_{i}(t,x,L_{y},z)}{\partial y} = 0$$
(3.22)

$$\frac{\partial C_i(t,x,y,0)}{\partial z} = \frac{\partial C_i(t,x,y,L_z)}{\partial z} = 0$$
(3.23)

όπου L_x , L_y , και L_z [L] είναι το μήκος, το πλάτος και το ύψος του πορώδους μέ-σου, αντίστοιχα. Η συνθήκη εξ. (3.19) ορίζει ότι δεν υπάρχει αρχική συγκέντρωση των ειδών i εντός του τρισδιάστατου πορώδους μέσου. Η συνθήκη εξ. (3.20) επισημαίνει ότι δεν εισέρχονται είδη i από την θέση x=0 (Chrysikopoulos et al., 2012). Επιπλέον η συνοριακή συνθήκη εξ. (3.21) διατηρεί την συνέχεια της συγκέντρωσης στην θέση $x = L_x$ (Shamir and Harleman, 1967). Οι συνθήκες εξ. (3.22), (3.23) ορίζουν ότι ο υδροφορέας είναι αδιαπέρατος στην πλευρική και κατακόρυφη διεύθυνση, εξασφαλίζοντας ότι δεν υπάρχει ροή του είδους i κατά μήκος των πλευρικών και κατακόρυφων ορίων του υδροφόρου ορίζοντα. Σημειώνεται εδώ ότι οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες εξ. (3.19)-(3.23) εφαρμόζονται στην εξίσωση απλής μεταφοράς εξ. (3.1), αλλά και στην εξίσωση συμμεταφοράς ιών κολλοειδών εξ. (3.11).

3.4 Αριθμητική λύση

Σήμερα υπάρχουν διαθέσιμες αναλυτικές λύσεις στην βιβλιογραφία που αναφέρονται σε μαθηματικά μοντέλα μικρής ή μεσαίας πολυπλοκότητας, που σχετίζονται με την μεταφορά ρύπων μέσα σε πορώδη μέσα (e.g. Sim and Chrysikopoulos (1998)). Το μοντέλο συμμεταφοράς πυκνών κολλοειδών και ιών που παρουσιάζεται σε αυτήν την εργασία, αποτελείται από συστήματα μερικών διαφορικών εξισώσεων με πολύπλοκες γεωμετρίες με αποτέλεσμα να μπορεί να λυθεί μόνο αριθμητικά. Η κλασσική μέθοδος

Κεφάλαιο 3. Μοντελοποίηση συμμεταφοράς πυκνών κολλοειδών και ιών σε 56 τρισδιάστατα πορώδη μέσα

Crank-Nikolson πεπερασμένων διαφορών υλοποιήθηκε, η οποία εξαιτίας του ημι-υπονοούμενου (semi implicit) χαραχτήρα της επιτρέπει ταυτόχρονα την επίλυση με ευστάθεια και αχρίβεια. Η μέθοδος αυτή παράγει ένα τεράστιο σύστημα αλγεβριχών εξισώσεων το οποίο λύθηχε με το παχέτο λογισμιχού Pardiso. Το συγκεκριμένο πακέτο έχει χαρακτηριστικά πολύ καλής διαχείρισης πόρων του συστήματος τόσο όσο αναφορά την χρήση της μνήμης όσο και της χρήσης με ασφαλή τρόπο πολλαπλών επεξεργαστικών πυρήνων. Επιπλέον είναι σε θέση να λαμβάνει υπόψη του την ύπαρξη πιθανής συμμετρίας ή την ύπαρξη πολλών μηδενιχών στο τελιχό μητρώο (Schenk and Gartner, 2004). Οι μαθηματιχές δυσχολίες που εμφανίζονται στις εξ. (3.13), (3.14), οι οποίες είναι "δύσχαμπτες" (οι μεταβλητές των εξισώσεων εξελίσσονται με πολύ διαφορετιχούς ρυθμούς) χαθώς η συγχέντρωση C_c (μεταβλητή υψηλής συχνότητας) μπορεί να πάρει τιμές πολλών τάξεων παραπάνω από ότι το C_c^st (μεταβλητή χαμηλής συχνότητας), διαχειρίστηκαν με την προηγμένη βιβλιοθήκη dodesol (Intel®) Ordinary Differential Equations Solver Library), η οποία είναι ιχανή να λύνει συστήματα συνήθων διαφοριχών εξισώσεων (ode) με μεταβλητή ή εκ των προτέρων άγνωστη δυσκαμψία. Ακόμα, το ρητό ή σιωπηρό σχήμα επιλέγεται αυτόματα για κάθε βήμα και αν είναι αναγκαίο, ο αριθμητικός πίνακας Jacobi υπολογίζεται. Με αυτό τον τρόπο τόσο οι παράμετροι σταθερότητας και ταχύτητας ικανοποιήθηκαν. Το πρόβλημα της δυσχαμψίας πρέπει να αντιμετωπίζονται με ιδιαίτερη προσοχή, γιατί μπορεί πραγματιχά να επιβραδύνει ή αχόμη χαι να εμποδίσει χάθε ενδεχόμενη αριθμητιχή λύση

Η αριθμητική λύση στο μαθηματικό μοντέλο συμμεταφοράς που παρουσιάζεται εδώ ελήφθη ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται από τους Katzourakis and Chrysikopoulos (2014). Ο υδροφορέας διακριτοποιήθηκε σε ένα προεπιλεγμένο ομοιόμορφο αριθμό κελιών, έτσι ώστε το σχετικό σφάλμα μεταξύ διαδοχικών επαναλήψεων να κρατηθεί κάτω από 5%. Για τις προσομοιώσεις που παρουσιάστηκαν σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διακριτοποίηση: $n_x = 800$ κελιά, $n_y = 100$ κελιά και $n_z = 100$ κελιά, για τη διαμήκη, πλευρική και κατακόρυφη κατεύθυνση, αντίστοιχα. Οι διάφοροι περιορισμοί που επιβάλλονται στην αριθμητική λύση παρατίθενται (βλέπε Πίνακας 3.1).

Η επιβεβαίωση της παρούσας αριθμητικής λύσης έγινε με την άμεση αντιπαράθεση της με την τρισδιάστατη αναλυτική λύση που προτάθηκε από τους Sim and Chrysikopoulos (1998) για μεταφορά ιών σε υδροφορέα με πεπερασμένο πάχος. Η αναλυτική λύση εφαρμόσθηκε σε υδροφορέα με άπειρες διαμήκεις και πλευρικές διευθύνσεις και ύψος $L_z = 30$ m, ενώ η αριθμητική λύση χρησιμοποιήθηκε για υδροφορέα μήκους $L_x = 100$ m, πλάτους $L_y = 30$ m, ύψους $L_z = 30$ m, ο οποίος περιβάλλεται από αδιαπέραστα όρια. Και για τις δύο περιπτώσεις ο ρύπος εισήλθε στον υδροφόρο ορίζοντα από συνεχή σημειακή πηγή, η οποία βρίσκεται σε $x_0 = 40$ m, $y_0 = 15$ m, $z_0 = 15$ m, με συνάρτηση απελευθέρωσης μάζας G_v (t) = 1 mg / hr (t ≥ 0), χρονική διάρκεια διαρκείας $t_p = 8500$ hr και η ενδοπορώδης ταχύτητα ήταν $U_x = 2,5$ cm / hr. Όλες οι άλλες παράμετροι του μοντέλου παρατίθενται (βλέπε Πίνακας 3.2). Οι προσομοιώσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3 φανερώνουν ότι οι αναλυτικές και αριθμητικές λύσεις βρίσκονται σε άριστη συμφωνία.

Περιορισμός	Τιμή
Αριθμός κελιών (n _x)	500-1000
Χρονικό βήμα $(\Delta_{ m t})$ [hr]	0.01 - 0.05
Χωρικό βήμα $(\Delta_{ m x})~[m cm]$	0.03-0.06
Αριθμός Peclet ^a	$<\!2$
Αριθμός Crout ^b	<1
Σ χετιχή αχρίβεια χυρίως επιλυτής $^{ m c}$	0.05
Σχετική ακρίβεια μεταξύ επαναλήψεων	10^{-5}
ODE solver σχετική ακρίβεια	10^{-8}
Απόλυτη ακρίβεια	10^{-35}

Πίνακας 3.1: Περιορισμοί που επιβλήθηκαν κατά την επίλυση του αριθμητικού μοντέλου

^aΑριθμός Peclet: $Pe = U_x \Delta_x / D_{xi}$ (Huyakorn and Pinder, 1983)

^bΑριθμός Courant: $Cr = U_x \Delta_t / \Delta_x$ (Zheng and Bennet, 1995)

^cΔιαδοχικές διακριτοποιήσεις στο χώρο και στον χρόνο δεν πρέπει να δημιουργούν μεγαλύτερο σχετικό σφάλμα από 5%.



Σχήμα 3.3: Σύγκριση αναλυτικών (κυκλικά σύμβολα) και αριθμητικών λύσεων (καμπύλη γραμμή). Εδώ η χρονική περίοδος της πηγής είναι $t_p = 8500$ hr, οι συγκεντρώσεις υπολογίζονται σε θέση με συντεταγμένες: x = 60 m, y = 15 m και z = 15 m.

 $\mathbf{58}$

Παράμετροι	Τιμές (μονάδες)	Βιβλιογραφία			
	Παράμετροι με	ταφοράς χολλοειδών			
D_{xc}	$30 \ (cm^2/hr)$	Schulze-Makuch (2005)			
D_{yc}	$12 \ (cm^2/hr)$	_			
D_{zc}	$12 \ (cm^2/hr)$	_			
$r_{c-c*^{(i)}}$	$0.003~(1/~{ m hr})$	Katzourakis and Chrysikopoulos (2014)			
$r_{c*(r)-c}$	$0.004~(1/~{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
$r_{c-c*^{(r)}}$	$0.005~(1/~{ m hr})$	Katzourakis and Chrysikopoulos (2014)			
U_x	2~(cm/hr)	Chrysikopoulos et al. (2012)			
U_{cs}	$30 \ (cm^2/hr)$	εξ. (3.2)			
Παράμετροι συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών					
D_{xv}	$28 \ (cm^2/hr)$	_			
D_{yv}	$10 \; (cm^2/hr)$	_			
D_{zv}	$10 \; (cm^2/hr)$	_			
D_{xvc}	$30 \ (cm^2/hr)$	Schulze-Makuch (2005)			
D_{yvc}	$12 \; (cm^2/hr)$	_			
D_{zvc}	$12 \ (cm^2/hr)$	_			
U_{vcs}	0.4~(cm/hr)	εξ. (3.2)			
r_{v-v*}	$0.008~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)			
r_{v*-v}	$0.005~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
r_{v-vc}	$27~(cm^6/mg^2hr)$	_			
r_{vc-v}	$0.009~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
r_{v-v*c*}	$0.001 \; (cm^6/mg^2hr)$	_			
$r_{vc-v*c*}$	$0.009~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
r_{v*c*-v}	$0.009~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
$r_{v*c*-vc}$	$0.05~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)			
λ_v	$0.001~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)			
λ_{v*}	$0.0005~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)			
λ_{vc}	$0.0001~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)			
λ_{v*c*}	$0.00005 \; (1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)			

Πίναχας 3.2: Παράμετροι μοντέλου συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών.

3.5 Προσομοιώσεις μοντέλου

Με σχοπό την καλύτερη απεικόνιση των επιδράσεων της βαρύτητας στην συμμεταφορά των συμπλόκων ιών-κολλοειδών σε μεγάλους υδροφορείς, πολλαπλές προσομοιώσεις του μαθηματικού μοντέλου διεξήχθησαν. Έχει γίνει η παραδοχή ότι οι ιοί και τα κολλοειδή συνυπάρχουν σε ένα ομοιογενές, πεπερασμένο, τρισδιάστατο υδροφόρο ορίζοντα με αναπτυγμένη οριζόντια ροή. Ο υδροφορέας έχει μήκος $L_x = 100 \text{ m}$, πλάτος $L_y = 30 \text{ m}$, και ύψος $L_z = 30 \text{ m}$, ενώ περιβάλλεται από αδιαπέραστα σύνορα. Οι ιοί εισάγονται στον υδροφόρο ορίζοντα από συνεχή σημειαχή πηγή και τα χολλοειδή από μια ελλειψοειδή συνεχή πηγή. Για τους ιούς αυτή βρίσκεται στο $x_0 = 40 \text{ m}$, $y_0 = 15 \text{ m}$, $z_0 = 15 \text{ m}$, έχει ρυθμό απελευθέρωσης μάζας $G_v(t)=1 \text{ pfu/hr}$ ($t \ge 0$), και η γεωμετρία της δίδεται από την συνάρτηση W(x,y,z) που περιγράφεται από την εξ. (3.17). Ως εχ τούτου, η συνολική συνάρτηση της πηγής είναι:

$$F_v(t, x, y, z) = 1\delta(x - 40)\delta(y - 15)\delta(z - 15)\frac{pfu}{mL \cdot hr}$$
(3.24)

Ενώ για την περίπτωση των κολλοειδών η πηγή έχει κέντρο στην θέση $x_0=6$ m, $y_0=15$ m, $z_0=15$ m, με διαστάσεις στους αντίστοιχους ημιάξονες $l_a = 0.4$ m, $l_b = 0.3$ m, $l_c = 0.3$ m, έχει ρυθμό απελευθέρωσης μάζας $G_c(t) = 100 \ mg/(mL hr) \ (t \ge 0)$, και η γεωμετρία της δίδεται από την συνάρτηση W(x,y,z) που περιγράφεται από την εξ. (3.18). Ως εκ τούτου, η συνολική συνάρτηση της πηγή είναι:

$$F_{c}(t,x,y,z) = \begin{cases} 100 & \frac{mg}{mL \cdot hr} \frac{(x-6)^{2}}{0.4^{2}} + \frac{(y-15)^{2}}{0.3^{2}} + \frac{(z-15)^{2}}{0.3^{2}} \le 1 \\ 0 & \gamma\iota\alpha \ \tau\iota\varsigma \ \upsilon\pi\delta\lambda \ o \ \iota\pi\varepsilon\varsigma \ \pi\varepsilon\rho\iota\pi\pi\omega\varepsilon\iota\varsigma \end{cases} (3.25)$$

Η οριζόντια ροή θεωρείται ότι είναι ευθυγραμμισμένη με τη x-συντεταγμένη, επομένως $g_{(\pm i)}=0$, $g_{(-k)}=-g$, και $U_{cs(\pm i)}=0$. Επίσης για τα κολλοειδή γίνεται η παραδοχή ότι έχουν σφαιρικό σχήμα με διάμετρο $d_p=1.4$ μm, και πυκνότητα $\rho_p=2200 \ kg/m^3$. Επιπλέον η "περιορισμένη" ταχύτητα καθίζησης των πυκνών κολλοειδών βρέθηκε με την χρήση της εξ. (3.3) χρησιμοποιώντας $\rho_w=998 \ kg/m^3$, $\mu_w=0.001 \ N \ s/m^2$, $g=9.81 \ m/s^2$, και $f_s=0.9$ (Wan et al., 1995). Όλες οι παράμετροι του μοντέλου που χρησιμοποιούνται στις αριθμητικές προσομοιώσεις παρατίθενται (βλέπε Πίναχας 3.2).

Προχειμένου να χατανοηθεί καλύτερα ο τρόπος με τον οποίο οι διάφορες παράμετροι επηρεάζουν τις συγχεντρώσεις των ιών C_v , πραγματοποιήθηχαν προσομοιώσεις δίδοντας διαφορετιχές τιμές σε οχτώ διαφορετιχές παραμέτρους, αλλάζοντας βέβαια μία από αυτές χάθε φορά. Για χαθεμία από τις επιλεγμένες παραμέτρους πραγματοποιήθηχαν τέσσερις προσομοιώσεις. Η διάρχεια τόσο των πηγών των ιών όσο χαι των χολλοειδών ήταν $t_p = 8500$ hr. Στην συνέχεια έγινε γραφιχή απειχόνιση των συγχεντρώσεων C_v από θέση του υδροφορέα με συντεταγμένες x = 50 m, y = 15 m χαι z = 11 m, με βάση τις τιμές παραμέτρων που παρατίθενται (βλέπε Πίναχας 3.2). Οι πηγές των ιών χαι των χολλοειδών περιγράφονται από τις εξ. (3.24), (3.25), αντίστοιχα. Όλα τα διαγράμματα προσομοιωμένης συγχέντρωσης C_v παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4. Σίγουρα, τα διαγράμματα συγχέντρωσης C_v εμφανίζουν υψηλότερες χορυφές χαθώς οι τιμές των D_{xv} , U_{xv} χαι $r_{c-c^*(r)}$ αυξάνονται ή τιμές των, r_{v-v*} , U_{cs} , r_{v-vc} , λ_v χαι λ_{vc} να μειώνονται. Γενιχά, μια αύξηση των C_c προχαλεί την αύξηση των C_{vc} ,

Κεφάλαιο 3. Μοντελοποίηση συμμεταφοράς πυκνών κολλοειδών και ιών σε 60 τρισδιάστατα πορώδη μέσα

και μείωση των C_v . Συνεπώς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4e, μια αύξηση που προκαλεί μείωση των C_c , προχαλεί και αύξηση των C_v . Το Σχήμα 3.4a υποδηλώνει ότι η αύξηση του D_{xv} οδηγεί σε υψηλότερες χορυφές, επειδή η μεγαλύτερη διασπορά επιτρέπει στους ιούς να εξαπλώνονται γρηγορότερα. Ομοίως, η μείωση της ενδοπορώδους ταχύτητας μειώνει την απόσταση που οι ιοί ταξιδεύουν σε μια συγχεχριμένη χρονική περίοδο, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις C_v (βλέπε Σχήμα 3.4d). Η αύξηση της παραμέτρου r_{v-v^*} μειώνει τις συγκεντρώσεις C_v , επειδή περισσότεροι ιοί προσκολλώνται στο στερεό πορώδες και γίνονται ακίνητοι (βλέπε Σχήμα 3.4b). Η αύξηση της U_{cs} αυξάνει την καθίζηση της συγκέντρωσης C_{vc} (σημειώνεται ότι $U_{cs}=U_{vcs})$, η οποία με τη σειρά της μειώνει τις συγκεντρώσεις Cvc σε ρηχά στρώματα του υδροφορέα και αυξάνει τις συγκεντρώσεις Cvc σε βαθύτερα στρώματα (βλέπε Σχήμα 3.4c). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4g,h αυξάνοντας μία από τις παραμέτρους λ_v ή λ_{vc} προχαλεί μείωση στην συγχέντρωσή C_v . Αυτό συμβαίνει επειδή οι όροι λ_v και λ_{vc} αναφέρονται στην απενεργοποίηση των ιών που αιωρούνται στην υδατική φάση ή αυτών που είναι συνδεδεμένοι με αιωρούμενα χολλοειδή, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι, εάν οι ιοί απενεργοποιηθούν γρηγορότερα, είναι λιγότερο πιθανό να μεταχινηθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις εντός του υδροφόρου ορίζοντα. Το \sum χήμα 3.4f δείχνει ότι η μείωση της παραμέτρου r_{v-vc} οδηγεί σε αυξανόμενες συγχεντρώσεις C_v . ${
m A}$ υτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, επειδή ο συντελεστής r_{v-vc} ελέγχει την προσχόλληση του ιού σε αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια. Σημειώνεται ότι σε αρκετά διαγράμματα χρόνου-συγκέντρωσης C_v όπως παρουσιάζονται στο Σ χήμα 3.4, υπάρχει μια αρχική μείωση συγκέντρωσης ακολουθούμενη από απότομη αύξηση της συγκέντρωσης. Αυτές οι κορυφές συγκέντρωσης παρατηρούνται σε $t > t_p$, ή μετά την απενεργοποίηση των πηγών κολλοειδών και ιών. Κατά συνέπεια η ύπαρξης τους σχετίζεται με την ανακατανομή των διαφόρων συγκεντρώσεων εξαιτίας της παύσης παροχής στον υδροφορέα ιών και κολλοειδών. Οι προηγουμένως προσκολλημένοι ιοί επάνω σε κολλοειδή ή επάνω στον υδροφορέα αποκτούν πάλι υδατική φάση (ως αιωρούμενοι ιοί), προκαλώντας προσωρινή αύξηση της συγκέντρωσης C_v .

Για την καλύτερη ανάλυση των επιδράσεων της βαρύτητας κατά τη διάρκεια συμμεταφοράς ιών και πυχνών χολλοειδών, έγιναν πολλαπλές προσομοιώσεις. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται διαγράμματα ισοϋψών για τις συγκεντρώσεις C_v, C_c , και C_{vc} σε ένα χρονικό πλαίσιο (t=6900 hr). Τα αποτελέσματα δείχνουν σαφώς ότι οι τρεις συγχεντρώσεις $(C_v, C_c, \chi$ αι $C_{vc})$ επηρεάζονται από βαρύτητα. Αν χαι οι ιοί θεωρείται ότι δεν έχουν ταχύτητα χαθίζησης, τα διαγράμματα ισοϋψών δείχνουν ότι επηρεάζονται από τη βαρύτητα. Βεβαίως, αυτό δεν είναι εύχολο να το προβλέψει χανείς από την αρχή, χαθώς αποδίδεται στην προσκόλληση ιών επάνω σε πυκνά κολλοειδή, που ακολουθείται μετέπειτα από την αποκόλληση τους και την επανεισαγωγή τους στην υδατική φάση. Για να φανεί καλύτερα η επίδραση της βαρύτητας στην συμμεταφορά ιών και πυκνών κολλοειδών παρουσιάζονται στο Σ χήμα 3.6, μια σειρά από C_v, C_c και C_{vc} στιγμιότυπα ισοϋψών, σε έξι διαφορετιχούς χρόνους (t = 150, 1050, 2100, 3000, 5700 και 6900 hr). Όπως αναμενόταν, λόγω της υψηλής πυκνότητας των κολλοειδών, τα διαγράμματα των συγκεντρώσεων C_c και C_{vc} επηρεάζονται από τη βαρύτητα. Αρχικά, οι ιοί μεταφέρονται κατά μήκος της οριζόντιας ροής, αλλά αφού συναντήσουν την πηγή των κολλοειδών στο x=4000 cm, η τροχιά τους κάμπτεται προς τον πυθμένα του υδροφόρου ορίζοντα. Όταν οι ιοί αλληλεπιδρούν με τα κολλοειδή σωματίδια, σχηματίζονται σύμπλοχα ιών-χολλοειδών, τα οποία εξαιτίας της ταχύτητας χαθίζησης, μεταφέρονται προς βαθύτερα στρώματα όπου μπορούν να αποκολληθούν το ένα από το άλλο και να μετατραπούν σε αιωρούμενες συγχεντρώσεις ιών χαι χολλοειδών αντίστοιχα. Αποτέλεσμα αυτού είναι μεταφορά των



Σχήμα 3.4: Ανάλυση ευαισθησίας σε διάφορες παραμέτρους του πρόσφατα αναπτυγμένου μοντέλου συμμεταφοράς. Εδώ $t_p = 8500$ hr.

ιών να διευκολύνεται εξαιτίας της βαρύτητας. Σημειώνεται ότι καθώς ο χρόνος περνάει, η επίδραση της βαρύτητας είναι πιο έντονη (βλέπε στιγμιότυπα ισοϋψών συγκέντρωσης στο Σχήμα 3.6).

Για άμεση σύγκριση, ένα δεύτερο σύνολο προσομοιώσεων πραγματοποιήθηκε με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7, χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες ροής και τιμές παραμέτρων με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του προηγουμένου σχήματος (βλέπε Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z για: (a) Ιούς, (b) κολλοειδή, και (c) συσσωματώματα ιών-κολλοειδών, κατά την διάρκεια συμμεταφοράς, όταν λαμβάνονται υπόψη οι επιδράσεις της βαρύτητας. Εδώ t=6900 hr, και y=15 m.

Η διαφορά αυτή τη φορά προχαλείται από την επίδραση της βαρύτητας που θεωρήθηχε αμελητέα για τα σωματίδια τόσο των ιών όσο και των κολλοειδών. Σαφώς, τα στιγμιότυπα ισοϋψών που φαίνονται στο Σχήμα 3.7 δείχνουν ότι και οι τρεις συγκεντρώσεις (C_c , C_v , και C_{vc}) δεν επηρεάζονται πλέον από τη βαρύτητα. Ωστόσο, οι ζώνες χαμηλής συγκέντρωσης ιών εξακολουθούν να υπάρχουν εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόχων ιών-κολλοειδών. Τέλος, για την καλύτερη οπτιχοποίηση των χωρικών κατανομών ιών και κολλοειδών εντός ενός υποθετικού, τρισδιάστατου υδροφόρου ορίζοντα, διαγράμματα ισο-επιφανειών δημιουργήθηκαν. Το Σχήμα 3.8 παρουσιάζει ισο-επιφάνειες για τα σωματίδια C_v και C_{vc} , καθώς και απεικονίζει συγκεντρώσεις C_c σε μορφή ισοϋψών, για τις ίδιες συνθήκες ροής και τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του προηγουμένου σχήματος (βλέπε Σχήμα 3.6), όπου οι επιδράσεις της βαρύτητας λήφθηκαν υπόψη από το μοντέλο συμμεταφοράς. Όπως ήταν αναμενόμενο, αμέσως μετά την πηγή των κολλοειδών υπάρχει μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης ιών (η μεταφορά ιών παρεμποδίζεται), εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων ιών-κολλοειδών και του σχηματισμού συμπλόκων και χρησιμοσιήθηκαν το κολιοειδών. Το χαρουσιάζει της βαρύτητας λήφθηκαι υπόψη από το μοντέλο συμμεταφοράς. Όπως ήταν αναμενόμενο, αμέσως μετά την πηγή των κολλοειδών υπάρχει μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης ιών (η μεταφορά ιών παρεμποδίζεται), εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων ιών-κολλοειδών. Ενώ παρατηρείται καταχόρυφη μεταφορά ιών (μεταφορά ιών ενισχύεται) εξαιτίας της παρουσίας πυκνών κολλοειδών.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z: (a-f) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σωματίδια κολλοειδών (διακεκομμένες γραμμές), και (g-l) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σύμπλοκα ιώνκολλοειδών (γραμμές με κουκκίδες) κατά την διάρκεια συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών υπό την επίδραση της βαρύτητας. Εδώ (a,g) t=150 hr, (b,h) t=1050 hr, (c,i) t=2010 hr, (d,j) t=3000 hr, (e,k) t=5700 hr, (f,l) t=6900 hr, και y=15 m.



Σχήμα 3.7: Διαγράμματα ισοϋψών συγκεντρώσεων στο επίπεδο x-z: (a-f) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σωματίδια κολλοειδών (διακεκομμένες γραμμές), (g-l) ιοί (συμπαγές γραμμές) και σύμπλοκα ιώνκολλοειδών (γραμμές με κουκκίδες) κατά την διάρκεια συμμεταφοράς ιών και κολλοειδών όταν η επίδραση της βαρύτητας δεν λαμβάνεται υπόψη. Εδώ (a,g) t=150 hr, (b,h) t=1050 hr, (c,i) t=2010 hr, (d,j) t=3000 hr, (e,k) t=5700 hr, (f,l) t=6900 hr, και y=15 m.



Σχήμα 3.8: Τρισδιάστατα διαγράμματα ίσο-επιφανειών ιών (μπλέ επιφάνειες) και σύμπλοκα ιώνκολλοειδών (πράσινες επιφάνειες), μαζί με την προβολή ισοϋψών του επιπέδου x-y στην θέση z=15 m για σωματίδια κολλοειδών (καφές ισοϋψείς). Εδώ t=13000 hr.

3.6 Σύνοψη

Αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την συμμεταφορά ιών και κολλοειδών σε τρισδιάστατο, ομοιογενές, κορεσμένο πορώδες μέσο, που λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις της βαρύτητας. Η αριθμητική λύση υλοποιήθηκε με τη χρήση υπονοούμενων και ρητών μεθόδων πεπερασμένων διαφορών, καθώς έγινε και χρήση ειδικής βιβλιοθήκης επίλυσης συνήθων διαφορικών εξισώσεων. Διεξήχθησαν πολλαπλές προσομοιώσεις του μοντέλου συμμεταφοράς ιών και πυκνών κολλοειδών σε έναν υποθετικό υδροφόρο ορίζοντα χρησιμοποιώντας ρεαλιστικές παραμέτρους που αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία πυκνών κολλοειδών επηρεάζουν την μεταφορά των ιών σε πορώδη μέσα. Βέβαια, το μοντέλο συμμεταφοράς και η αριθμητική επίλυση του, που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία, μπορούν εύκολα να εφαρμοστούν σε άλλους τύπους βιοκολλοειδών/ρύπων και πυκνών κολλοειδών, με επιτυχία.

3.6.1 Ευχαριστίες

Η έρευνα αυτή συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και από Εθνικούς πόρους της Ελλάδας μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της δράσης Αριστείας Ι (Κωδικός 1185).

3.7 Λίστα συμβόλων

3.7.1 Αγγλικά σύμβολα

- b λόγος του μέσου ελεύθερου μήχους καθίζησης προς την ακτίνα των κόκκων, (-)
- C_c συγκέντρωση αιωρουμένων κολλοειδών, M_c/L^3 .
- C_i συγχέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων είδους i, M_c/L^3 , M_v/L^3 , M_v/M_c .
- C_{c^*} συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων στο στερεό υδροφορέα, M_c/M_s .
- C_v συγκέντρωση αιωρουμένων ιών, M_v/L^3 .
- C_{v^*} συγκέντρωση ιών προσκολλημένων στο στερεό υδροφορέα, $M_v/M_s.$
- C_{vc} συγκέντρωση ιών προσκολλημένων σε αιωρούμενα κολλοειδή, M_v/M_c .
- $C_{v^{*}c^{*}}$ συγκέντρωση ιών προσκολλημένων σε κολλοειδή ήδη προσκολλημένα στο στερεό πορώδες, $M_{a}v/M_{c}.$
- $C_{c^{\ast}}^{(i)}$ συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένα στον στερεό πορώδες με μη αντιστρέψιμο τρόπο, $M_c/M_s.$

$C_{c^*}^{(r)}$	συγχέντρωση χολλοειδών προσχολλημένα στον στερεό πορώδες με αντιστρέψιμο τρόπο, $M_c/M_s.$
d_p	διάμετρος χολλοειδών σωματιδίων, L
D_{xi}	διαμήκης υδροδυναμική διασπορά του είδους i, $L^2/t.$
D_{yi}	εγκάρσια υδροδυναμική διασπορά του είδους i, $L^2/t.$
D_{zi}	κατακόρυφη υδροδυναμική διασπορά του είδους i, $L^2/t.$
f_s	συντελεστής διόρθωσης ταχύτητας καθίζησης, (-)
F_i	γενική μορφή συνάρτησης πηγής του είδους ${ m i},M_i/L^3t.$
g	επιτάχυνση της βαρύτητας, L/t^2 .
$G_i(t)$	συνάρτηση απελευθέρωσης μάζας είδους i, σημειαχής πηγή: $M_i/t,$ και χωρικής πηγή ς: $M_i/L^3t.$
H(t)	βηματική συνάρτηση Heavyside ($H(t<0){=}0,H(t\geq0){=}1),$ (-).
i	είδη c=κολλοειδή, v=ιοί, vc=ιοί-κολλοειδή.
l_a	ημιάξονας ελλειψοειδής πηγής, παράλληλος στην x διεύθυνση, L.
l_b	ημιάξονας ελλειψοειδής πηγής, παράλληλος στην y διεύθυνση, L.
l_c	ημιάξονας ελλειψοειδής πηγής, παράλληλος στην z διεύθυνση, L.
L	μήκος, L.
L_x	μήχος πορώδους μέσου, L.
L_y	πλάτος πορώδους μέσου, L.
L_z	ύψος πορώδους μέσου, L.
M	μάζα, Μ.
M_c	μάζα χολλοειδών, M _c .
M_s	μάζα στερεού υδροφορέα, M _s .
M_v	μάζα ιών, M_v .
M_{mr}	ρυθμός αποδέσμευσης μάζας είδους $i,$ σημειαχή πηγή: $M_i/t,$ και χωρική πηγή : $M_i/L^3 t.$

nx αριθμός κελιών διακριτοποιήσης στην x-διεύθυνση, (-).

$r_{c-c*}^{(i)}$	ρυθμός μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης κολλοειδών επάνω στον στερεό υδροφορέα, $1/t.$
$r_{c-c*^{(r)}}$	ρυθμός αντιστρέψιμης προσκόλλησης κολλοειδών επάνω στον στερεό υδροφορέα, $1/{ m t.}$
$r_{c\ast^{(r)}-c}$	ρυθμός αποχόλλησης χολλοειδών από τον στερεό υδροφορέα, $1/t.$
r_{v-v^*}	ρυθμός προσκόλλησης των ιών επάνω στο στερεό πορώδες, $1/t.$
r_{v^*-v}	ρυθμός αποχόλλησης των ιών από το στερεό πορώδες, $1/t.$
r_{v-vc}	σταθερά ρυθμού προσκόλλησης των ιών σε αιωρούμενα κολλοειδή, $L^6/M_c^2t.$
r_{vc-v}	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από αιωρούμενα κολλοειδή, $1/{ m t.}$
$r_{v-v^*c^*}$	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης ιών σε κολλοειδή που είναι ήδη προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, $L^6/M_c^2t.$
$r_{vc-v^*c^*}$	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης συσσωμάτων ιών-κολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, $1/{ m t}.$
$r_{v^*c^*-v}$	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης ιών από συσσωματώματα ιών-κολλοειδών που ήταν προσκολλημένα επάνω στον υδροφορέα, $1/{ m t}.$
$r_{v^*c^*-vc}$	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης συσσωμάτων ιών-κολλοειδών από το στερεό πορώδες, $1/t.$
t	χρόνος, t.
U_x	ενδοπορώδης ταχύτητα στην x-διεύθυνση, $\mathrm{L}/\mathrm{t}.$
$U_{is(i)}$	διάνυσμα της "περιορισμένης" ταχύτητας καθίζησης στην x-διεύθυνση για το είδος i, $L/t.$
$U_{is(-k)}$	διάνυσμα της "περιορισμένης" ταχύτητας καθίζησης στην αρνητική z-διεύθυνση για το είδος i, $L/t.$
W	περιγράφει την γεωμετρία της πηγής, για σημειαχή πηγή: $1/L^3$, για χωρική πηγή: (-).
x	Καρτεσιανή x διεύθυνση, L.
x_0	Καρτεσιανή x διεύθυνση του κέντρου της πηγής, L.
y	Καρτεσιανή y διεύθυνση, L
y_0	Καρτεσιανή y διεύθυνση του κέντρου της πηγής, L.
z	Καρτεσιανή z διεύθυνση, L.
z_0	Καρτεσιανή z διεύθυνση του κέντρου της πηγής, L

3.7.2 Ελληνικά σύμβολα

- β είναι η γωνία της κύριας κατεύθυνσης της ροής (x-κατεύθυνση) σε σχέση με την κατεύθυνση της βαρύτητας ($0^o \leq \beta \leq 180^o$).
- ϵ εμπειρικός συντελεστής διόρθωσης, (-).
- δ τροποποιημένη συνάρτηση Dirac delta, 1/L.
- θ το πορώδες του υλιχού του υδροφορέα, $(L^3 voids)/(L^3 solidmatrix)$.
- μ_W δυναμικό ιξώδες του νερού, M/(Lt)
- λ_v ρυθμός αποδόμησης αιωρουμένων ιών, 1/t.
- λ_{v*} ρυθμός αποδόμησης προσκολλημένων ιών επάνω στο στερεό πορώδες, 1/t.
- λ_{vc} ρυθμός αδρανοποίησης αιωρουμένων συμπλόκων ιών-κολλοειδών, 1/t.
- $\lambda_{v^*c^*}$ ρυθμός αδρανοποίησης ιών προσκολλημένων επάνω σε κολλοειδή, που όμως ήδη είναι προσκολλημένα επάνω στον υδροφορέα, 1/t.
- $ρ_b$ πυχνότητα του πορώδους μέσου, M_s/L^3 .
- ho_p πυχνότητα σωματιδίων, M/L^3
- ho_W πυχνότητα υγρού (νερό), M/L^3

3.7.3 Συντομεύσεις

- ODE συνήθεις διαφορικές εξισώσεις
- PDE διαφορικές εξισώσεις με μερικούς παραγώγους

Βιβλιογραφία

- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. (1995a). Modeling of Colloid and Colloid-Facilitated Contaminant Transport in a 2-Dimensional Fracture with Spatially-Variable Aperture. *Transport* in Porous Media, 20(3):197–221.
- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. V. (1995b). Analysis of a model for contaminant transport in fractured media in the presence of colloids. *Journal of Hydrology*, 165(1-4):261–281.
- Anders, R. and Chrysikopoulos, C. V. (2005). Virus fate and transport during artificial recharge with recycled water. *Water Resources Research*, 41(10).
- Anders, R. and Chrysikopoulos, C. V. (2006). Evaluation of the factors controlling the timedependent inactivation rate coefficients of bacteriophage MS2 and PRD1. *Environmental Science* and Technology, 40(10):3237–3242.
- Anders, R. and Chrysikopoulos, C. V. (2009). Transport of viruses through saturated and unsaturated columns packed with sand. *Transport in Porous Media*, 76(1):121–138.
- Artinger, R., Rabung, T., Kim, J. I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K. H., Bernhard, G., and Nitsche, H. (2002). Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58(1-2):1–12.
- Bekhit H. M., M. A. E.-K. and Hassan, A. E. (2009). Contaminant transport in groundwater in the presence of colloids and bacteria: Model development and verification. J. Contam. Hydrol., 108:152–167.
- Bradford, S. A., Torkzaban, S., and Simunek, J. (2011). Modeling colloid transport and retention in saturated porous media under unfavorable attachment conditions. *Water Resources Research*, 47(10).
- Chen, G., Hong, Y., and Walker, S. L. (2010). Colloidal and bacterial deposition: Role of gravity. Langmuir, 26(1):314–319.
- Chrysikopoulos, C. V. and Aravantinou, A. F. (2012). Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234:148–157.
- Chrysikopoulos, C. V. and Aravantinou, A. F. (2014). Virus attachment onto quartz sand: Role of grain size and temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2):796 801.
- Chrysikopoulos, C. V., Masciopinto, C., La Mantia, R., and Manariotis, I. D. (2010). Removal of biocolloids suspended in reclaimed wastewater by injection into a fractured aquifer model. *Environmental Science and Technology*, 44(3):971–977.
- Chrysikopoulos, C. V. and Sim, Y. (1996). One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time- dependent distribution coefficient. *Journal of Hydrology*, 185(1-4):199–219.

- Chrysikopoulos, C. V. and Syngouna, V. I. (2014). Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: Modeling and experiments. *Environmental Science and Technology*, 48(12):6805–6813.
- Chrysikopoulos, C. V., Syngouna, V. I., Vasiliadou, I. A., and Katzourakis, V. E. (2012). Transport of Pseudomonas putida in a 3-D Bench Scale Experimental Aquifer. *Transport in Porous Media*, 94(3):617–642.
- Chu, Y., Jin, Y., Baumann, T., and Yates, M. V. (1982). Effect of soil properties on saturated and unsaturated virus transport through columns. *Journal of environmental quality*, 32(6):2017–2025.
- Compère, F., Porel, G., and Delay, F. (2001). Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 49(1-2):1–21.
- Craun, G. F., Brunkard, J. M., Yoder, J. S., Roberts, V. A., Carpenter, J., Wade, T., Calderon, R. L., Roberts, J. M., Beach, M. J., and Roy, S. L. (2010). Causes of outbreaks associated with drinking water in the United States from 1971 to 2006.
- Flowers, T. C. and Hunt, J. R. (2007). Viscous and gravitational contributions to mixing during vertical brine transport in water-saturated porous media. Water Resources Research, 43(1):n/a– n/a. W01407.
- Gschwend, P. M., Backhus, D. A., MacFarlane, J. K., and Page, A. L. (1990). Mobilization of colloids in groundwater due to infiltration of water at a coal ash disposal site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6(4):307–320.
- Harvey, R. W. and Garabedlan, S. P. (1991). Use of Colloid Filtration Theory in Modeling Movement of Bacteria through a Contaminated Sandy Aquifer. *Environmental Science and Technology*, 25(1):178–185.
- Huyakorn, P. and Pinder, G. (San Diego, 1983). *ComputationalMethods in Subsurface Flow.* Academic Press.
- James, S. C., Bilezikjian, T. K., and Chrysikopoulos, C. V. (2005). Contaminant transport in a fracture with spatially variable aperture in the presence of monodisperse and polydisperse colloids. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 19(4):266–279.
- Jin, Y., Yates, M. V., Thompson, S. S., and Jury, W. A. (1997). Sorption interactions and survival of enteric viruses in soil materials. *Environ. Sci. Technol*, 31:548–555.
- Katzourakis, V. E. and Chrysikopoulos, C. V. (2014). Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: Application to experimental data. Advances in Water Resources, 68:62–73.

- Kim, H. N., Bradford, S. A., and Walker, S. L. (2009). Escherichia coli O157:H7 Transport in Saturated Porous Media: Role of Solution Chemistry and Surface Macromolecules. *Environmental Science & Technology*, 43(12):4340–4347.
- Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., and Elimelech, M. (1999). Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. Advances in Agronomy, 66(C):121–193.
- Ma, H., Pazmino, E. F., and Johnson, W. P. (2011). Gravitational settling effects on unit cell predictions of colloidal retention in porous media in the absence of energy barriers. *Environmental Science and Technology*, 45(19):8306–8312.
- Masciopinto, C., La Mantia, R., and Chrysikopoulos, C. V. (2008). Fate and transport of pathogens in a fractured aquifer in the Salento area, Italy. *Water Resources Research*, 44(1).
- McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989). Subsurface transport of contaminants. Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science* and Technology, 23(5):496–502.
- McGechan, M. and Lewis, D. (2002). Transport of Particulate and Colloid-sorbed Contaminants through Soil, Part 1: General Principles. *Biosystems Engineering*, 83(3):255–273.
- Mibus, J., Sachs, S., Pfingsten, W., Nebelung, C., and Bernhard, G. (2007). Migration of uranium(IV)/(VI) in the presence of humic acids in quartz sand: A laboratory column study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 89(3-4):199–217.
- Ouyang, Y., Shinde, D., Mansell, R. S., and Harris, W. (1996). Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(2):189–204.
- Park, N., Blanford, T. N., and Huyakorn, P. S. (1992). VIRALT: A modular semi-analytical and numerical model for simulating viral transport in ground water. *International Ground Water Modeling Center, Golden, CO.*
- Russel, W. B., Saville, D. A., and Schowalter, W. R. (1989). *Colloidal dispersions*. Cambridge university press.
- Saiers, J. E. and Hornberger, G. M. (1996). The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. Water Resources Research, 32(1):33–41.
- Schenk, O. and Gartner, K. (2004). Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO. In *Future Generation Computer Systems*, volume 20, pages 475–487.
- Schulze-Makuch, D. (2005). Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behavior.
- Sen, T. K. and Khilar, K. C. (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media.

- Severino, G., Cvetkovic, V., and Coppola, A. (2007). Spatial moments for colloid-enhanced radionuclide transport in heterogeneous aquifers. *Advances in Water Resources*, 30(1):101–112.
- Shamir, U. Y. and Harleman, D. R. F. (1967). Numerical solutions for dispersion in porous mediums. Water Resources Research, 3(2):557–581.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. (1998). Three-dimensional analytical models for virus transport in saturated porous media. *Transport in Porous Media*, 30(1):87–112.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1995). Analytical Models for One-Dimensional Virus Transport in Saturated Porous Media. *Water Resources Research*, 31(5):1429–1437.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1996). One-Dimensional Virus Transport in Porous Media With Time-Dependent Inactivation Rate Coefficients. *Water Resources Research*, 32(8):2607–2611.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1999). Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources*, 22(5):507–519.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (2000). Virus transport in unsaturated porous media. Water Resources Research, 36(1):173–179.
- Syngouna, V. and Chrysikopoulos, C. (2011). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *Journal of Contaminant Hydrolodgy*.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2013). Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 416(1):56–65.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2015). Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads. *Journal of Colloid* and Interface Science, 440:140–150.
- Tatalovich, M. E., Lee, K. Y., and Chrysikopoulos, C. V. (2000). Modeling the transport of contaminants originating from the dissolution of DNAPL pools in aquifers in the presence of dissolved humic substances. *Transport in Porous Media*, 38(1):93–115.
- Tim, U. S. and Mostaghimi, S. (1991). Model for Predicting Virus Movement Through Soils. Groundwater, 29(2):251–259.
- Torkzaban, S., Bradford, S. A., van Genuchten, M. T., and Walker, S. L. (2008). Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96(1-4):113–127.
- Vasiliadou, I. A. and Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, 47(2).

- Villholth, K. G., Jarvis, N. J., Jacobsen, O. H., and de Jonge, H. (2000). Field Investigations and Modeling of Particle-Facilitated Pesticide Transport in Macroporous Soil. *Journal of Environment Quality*, 29(4):1298.
- Walshe, G. E., Pang, L., Flury, M., Close, M. E., and Flintoft, M. (2010). Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. *Water Research*, 44(4):1255–1269.
- Wan, J. M., Tokunaga, T. K., and Tsang, C. F. (1995). Bacterial Sedimentation through a Porous-Medium. Water Resources Research, 31(7):1627–1636.
- Zheng, C. and Bennet, G. (New York, 1995). Applied contaminant transport modeling. Van No d Reinhold ITP.

κεφαλαίο 4

Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.

4.1 Περίληψη

Η επίδραση του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή προσκόλλησης στη μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενείς πορώδεις σχηματισμούς διερευνήθηκε αριθμητικά με ένα νέο, εξελιγμένο τρισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο. Το μοντέλο μεταφοράς βιοκολλοειδών υποθέτει οριζόντια ομοιόμορφη ροή σε πορώδη χορεσμένα μέσα, λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσχόλληση βιοχολλοειδών ποιχίλει χωρικά με τυχαίο τρόπο διατηρώντας μια μέση τιμή και τυπική απόκλιση. Τα σωματίδια των βιοκολλοειδών μπορούν είτε να υπάρξουν σε υδατιχή φάση είτε να συνδεθούν (αντιστρέψιμα ή μη αντιστρέψιμα) επάνω στο στερεό πορώδες. Κατασκευάστηκαν δε πολλά διαφορετικά τυχαία πεδία του γεωχημικά ετερογενούς πορώδους μέσου προχειμένου να ληφθούν οι χατάλληλες χατανομές συγχεντρώσεων χαι στην συνέχεια να υπολογιστεί η μέση τιμή των κατανομών αυτών (ensemble mean). Στο τέλος οι προαναφερθείσες μέσες τιμές χρησιμοποιήθηχαν για χλασσική χωρική ανάλυση ροπών. Έμφαση δίνεται στη σωστή επιλογή του αριθμού των τυχαίων πεδίων που απαιτούνται για τη σωστή προσέγγιση της εκάστοτε στοχαστικής μεταβλητής από την αντίστοιχη διαδικασία παραγωγής μέσων όρων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ύπαρξη χωρικής μεταβλητότητας στην παράμετρο προσκόλλησης, συνεισφέρει σημαντικά στην ταχύτερη εξάπλωση των βιοκολλοειδών, μια επίδραση που αμβλύνεται ασυμπτωτικά όταν το πλούμιο των βιοχολλοειδών έχει αφομοιώσει όλη την γεωχημιχή ετερογένεια του πορώδους μέσου. Τέλος, η διασπορά της μάζας των βιοχολλοειδών χαι η αυξημένη μεταφορά της εμφανίζεται να ενισχύεται με την αύξηση της μεταβλητότητας του συντελεστή προσχόλλησης.

4.2 Εισαγωγή

Η ύπαρξη ετερογένειας στην δομή ενός πορώδους μέσου και οι επιπτώσεις αυτής στην μεταφορά συντηρητικών και μη μολυσματικών ουσιών καθώς και αιωρούμενων σωματιδίων (κολλοειδών και βιοχολλοειδών) σε πορώδεις χαι θραυσμένους σχηματισμούς έχει διερευνηθεί εχτενώς στη βιβλιογραφία (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1994; Chrysikopoulos and Abdel-Salam, 1997; Maghrebi et al., 2013: Saiers et al., 1994). Επιπλέον, αρχετές μελέτες έχουν μελετήσει την επίδραση γωριχά μεταβαλλόμενων φυσιχοχημικών παραμέτρων στη μεταφορά ρύπων και σωματιδίων σε πορώδη υδατικά χορεσμένα μέσα (Bekhit and Hassan, 2005; Chrysikopoulos et al., 1992a,b; Chrysikopoulos and Sim, 1996; Gao et al., 2013; Garabedian, 1987; Huysmans and Dassargues, 2006; Maghrebi et al., 2013; Sun et al., 2001; Valocchi, 1989). Ωστόσο, η γεωχημική ετερογένεια των υπόγειων υδροφόρων σχηματισμών δεν έχει εξεταστεί διεξοδικά στη βιβλιογραφία. Περαιτέρω, η μεταφορά κολλοειδών και βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενείς σχηματισμούς, όπου η προσκόλληση βιοκολλοειδών στο στερεό πορώδες είναι χωρικά μεταβλητή, δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή καθώς έχει λάβει πολύ μικρή προσοχή (Sun et al., 2001). Η προσχόλληση βιοχολλοειδών σωματιδίων πάνω στο στερεό πορώδες μέσο μπορεί να επηρεαστεί από την παρεμπόδιση (blocking), την στράγγιση (straining), τη φυσική και την γεωχημική ετερογένεια (Loveland et al., 2003; Ryan and Elimelech, 1996). Εξαιτίας της γεωγημικής ετερογένειας η επιφάνεια του στερεού πορώδους μπορεί να έχει χωριχά μεταβαλλόμενες ιδιότητες σχετιζόμενες με την προσκόλληση βιοκολλοειδών λόγω της μεταβλητότητας στις αναπτυγμένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Οι Ryan et al. (1999) ανέφεραν ότι η γεωχημική ετερογένεια που προκαλείται σε κόκκους άμμου όταν υπάρχει επικάλυψη από οξείδια του σιδήρου, μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά ιών και άλλων κολλοειδών (όπως πυριτίου). Ομοίως, οι Schijven et al. (2000) παρατήρησαν ότι η μεταφορά μικροοργανισμών θα μπορούσε να επηρεαστεί από χωρικά μεταβαλλόμενες κατανομές οξυυδροξειδίου του σιδήρου, επειδή οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες σιδήρου προσέλχυσαν τους αρνητικά φορτισμένους μιχροοργανισμούς. Από την άλλη πλευρά, η διαλυμένη οργανιχή ύλη (DOM) μπορεί να μειώσει την προσχόλληση των ιών στις επιφάνειες πόρων του υδροφορέα. Η DOM αποτελείται χυρίως από χουμικά οξέα (HA), πολυσακχαρίτες, πολυφαινόλες, πρωτείνες, λιπίδια και άλλα οργανικά μόρια (Fujita et al., 1996; Imai et al., 2002; Ma et al., 2001). Ο Gerba (1984) διαπίστωσε ότι η DOM έχει την τάση να ανταγωνίζεται τα σωματίδια ιών για θέσεις προσχόλλησης σε υπόγειους σχηματισμούς. Οι Yuan et al. (2008) ανέφεραν ότι η προσκόλληση του βακτηριοφάγου MS2 μειώθηκε σημαντικά όταν κόκκοι πυριτίου επικαλύφτηκαν με φυσική οργανική ύλη (NOM), επειδή οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες NOM απωθούν τον επίσης αρνητικά φορτισμένο MS2. Παραδοσιακά, ο μηχανισμός της προσχόλλησης βιοχολλοειδών στις επιφάνειες των πορωδών μέσων περιγράφεται χρησιμοποιώντας τη θεωρία της κολλοειδούς διήθησης (colloid filtration theory [CFT]) (Bales et al., 1991; DeBorde et al., 1999; Kinoshita et al., 1993; Pieper et al., 1997; Redman et al., 1997; Ryan et al., 1999). H CFT υποθέτει ότι η προσκόλληση των σωματιδίων σε έναν κόκκο συλλέκτη ελέγχεται κυρίως από την αποτελεσματικότητα σύγκρουσης, η οποία είναι ο λόγος των επιτυχημένων συγκρούσεων διαιρούμενος με τον αριθμό των συνολικών συγκρούσεων μεταξύ των κόκκων συλλέκτη και των αιωρούμενων σωματιδίων (Rajagopalan and Tien, 1976; Tufenkji and Elimelech, 2004). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι απωθητικές και ελκυστικές δυνάμεις που παράγονται από διάφορα επιφανειακά φορτία χαρακτηρίζουν την αποτελεσματικότητα σύγκρουσης. Επομένως, ένας πορώδης σχηματισμός υπόγειων επιφανειών με

γεωχημική ετερογένεια αναμένεται να έχει διαφορετικές τιμές αποτελεσματικότητας σύγκρουσης σε διαφορετικές θέσεις.

Σχοπός της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί σε βάθος η μεταφορά βιοχολοειδών σωματιδίων σε ένα πολυδιάστατο, γεωχημικά ετερογενές, κορεσμένο σχηματισμό. Ένα καινούριο τρισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε, το οποίο υποθέτει ότι η αποτελεσματικότητα σύγκρουσης είναι μια στοχαστική χωρικά μεταβαλλόμενη παράμετρος.

4.3 Μαθηματική Μοντελοποίηση

4.3.1 Μοντέλο μεταφοράς

Η μεταφορά βιοχολλοειδών (π.χ. ιών, βαχτηρίων) σε ένα τρισδιάστατο, ομογενές, χορεσμένο πορώδες μέσο με ανεπτυγμένη ομοιόμορφη ροή, που λαμβάνει υπόψη του τόσο αντιστρέψιμη όσο χαι μη αντιστρέψιμη προσχόλληση στο στερεό πορώδες, διέπεται από την αχόλουθη μεριχή διαφοριχή εξίσωση (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014; Sim and Chrysikopoulos, 1998):

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + \frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_b^*}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} - U_x \frac{\partial C_b}{\partial x} - \lambda_b C_b + F_b \tag{4.1}$$

όπου C_b [M_b/L³] είναι η συγχέντρωση των αιωρουμένων βιοχολλοειδών; C_b^* [M_b/M_b] είναι η συγχέντρωση βιοχολλοειδών προσροφημένων επάνω στο στερεό πορώδες; x [L], y [L], χαι z [L] είναι οι χαρτεσιανές συντεταγμένες στη διαμήχη, πλευριχή χαι χαταχόρυφη χατεύθυνση, αντίστοιχα; t [t] είναι ο χρόνος; θ [-] είναι το πορώδες του υδροφορέα; ρ_s [M_s/L³] είναι η πυχνότητα του υδροφορέα; U_x [L/t] είναι η μέση ενδοπορώδης ταχύτητα χατά μήχος της χ-χατεύθυνσης; D_x , D_y , D_z [L²/t] είναι οι διαμήχεις, πλευριχοί χαι χάθετοι υδροφυναμιχοί συντελεστές διασποράς των αιωρουμένων βιοχολλοειδών, αντίστοιχα; λ_b [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης των βιοχολλοειδών που βρίσχονται σε αιωρούμενη φάση χαι F_b [M_b/L³ t] είναι μια γενιχή συνάρτηση που περιγράφει την πηγή των βιοχολλοειδών. Για απλότητα, οι συμβολισμοί που σχετίζονται με τις μάζες θα είναι ως εξής: M_b είναι η μάζα των βιοχολλοειδών χαι M_s είναι η μάζα του στερεού πορώδους. Ο δεύτερος όρος συσσώρευσης που βρίσχεται στην αριστερή πλευρά της εξ. (4.1) δίδεται από τους (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_s}{\theta} \frac{\partial C_b^*}{\partial t} = r_{b-b^*} C_b - r_{b^*-b} \frac{\rho_s}{\theta} C_b^* - \lambda_b^* \frac{\rho_s}{\theta} C_b^*$$
(4.2)

όπου λ_b^* [1/t] είναι ο ρυθμός αδρανοποίησης των βιοχολλοειδών που είναι προσχολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες; r_{b-b^*} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού προσχόλλησης βιοχολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες; χαι r_{b^*-b} [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης βιοχολλοειδών από το στερεό πορώδες. Η γενιχή συνάρτηση που περιγράφει την πηγή των βιοχολλοειδών μπορεί να γραφτεί ως εξής (Sim and Chrysikopoulos, 1999):

$$F_b(t, x, y, z) = G(t)W(x, y, z)$$
 (4.3)

όπου G(t) είναι η συνάρτηση ρυθμού απελευθέρωσης βιοκολλοειδών, με μονάδες $[M_b/L^3 t]$ για τρισδιάστατη πηγή και $[M_b/t]$ για σημειακή πηγή; W(x,y,z) χαρακτηρίζει την φυσική γεωμετρία της πηγής, με μονάδες [-] για τρισδιάστατη πηγή και $[1/L^3]$ για σημειακή πηγή. Επιπλέον, για σημειακή πηγή, το W(x,y,z) μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$W(x, y, z) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_o)\delta(z - z_0)$$

$$\tag{4.4}$$

όπου x_0 , y_0 , και z_0 είναι οι καρτεσιανές x-, y-, και z-συντεταγμένες της θέσης της πηγής, αντίστοιχα; $\delta(x - x_0)$, $\delta(y - y_0)$, και $\delta(z - z_0)$, είναι οι τροποποιημένες συναρτήσεις Dirac delta (π.χ. $\delta = 1$ for $x = x_0$, $\delta = 0$ για $x \neq x_0$. Επιπλέον, ο ρυθμός απελευθέρωσης μάζας από συνεχή πηγή δίνεται από:

$$G(t) = \frac{M_{mr}}{\theta} H(t) \tag{4.5}$$

όπου M_{mr} είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης μάζας, με μονάδες $[M_b/L^3 t]$ για τρισδιάστατη πηγή και $[M_b/t]$ για σημειακή πηγή; και H(t) [–] είναι η βηματική συνάρτηση Heaviside ($H(t < 0) = 0, H(t \ge 0) = 1$).

Οι αρχικές και οριακές συνθήκες για έναν τρισδιάστατο περιορισμένο υδροφόρο ορίζοντα με πεπερασμένες διαστάσεις είναι:

$$C_b(0, x, y, z) = 0 (4.6)$$

$$C_b(t, 0, y, z) = 0 (4.7)$$

$$\frac{\partial C_b^2(t, L_x, y, z)}{\partial x^2} = 0 \tag{4.8}$$

$$\frac{\partial C_b(t, x, 0, z)}{\partial y} = \frac{\partial C_b(t, x, L_y, z)}{\partial y} = 0$$
(4.9)

$$\frac{\partial C_b(t, x, y, 0)}{\partial z} = \frac{\partial C_b(t, x, y, L_z)}{\partial z} = 0$$
(4.10)

όπου L_x , L_y , και L_z [L] είναι το μήκος, το πλάτος και το ύψος του πορώδους μέσου, αντίστοιχα. Η αρχική συνθήκη εξ. (4.6) περιγράφει ότι στην αρχή της προσομοίωσης δεν υπήρχε συγκέντρωση βιοκολλοειδών εντός του τρισδιάστατου υδροφόρου ορίζοντα. Επιπλέον, η συνοριακή συνθήκη εξ. (4.7) υποδηλώνει ότι δεν εισέρχονται βιοκολλοειδή στο πορώδες μέσο από τα ανάντη (x=0) (Chrysikopoulos et al., 2012). Η συνοριακή συνθήκη εξ. (4.8) διατηρεί τη συνέχεια της κλίσης συγκέντρωσης στα κατάντη $x = L_x$ (Shamir and Harleman, 1967). Τέλος οι συνθήκες εξ. (4.9) και εξ. (4.10) περιγράφουν ότι ο υδροφορέας είναι αδιαπέρατος στις κάθετες και πλευρικές διευθύνσεις, εξασφαλίζοντας ότι δεν υπάρχει ροή βιοκολλοειδών στα πλευρικά και κατακόρυφα όρια του περιορισμένου υδροφόρου ορίζοντα.

4.3.2 Θεωρεία φίλτρων (Filtration Theory)

Ο συντελεστής προσχόλλησης μπορεί να οριστεί ως εξής (Sim and Chrysikopoulos, 1995):

$$r_{b-b^*} = U_x \Phi F\left(C_b^*\right) \tag{4.11}$$

όπου $F(C_b^*)$ [-] είναι η δυναμική συνάρτηση (dynamic blocking function) προσκόλλησης που λαμβάνει υπόψη της, τις αλλαγές στο πορώδες που οφείλονται στην αυξανόμενη προσκόλληση σωματιδίων; Φ [1/L] είναι ο συντελεστής φίλτρου. Υποθέτοντας ότι το πορώδες μέσο είναι "καθαρό", για σωματίδια τις τάξεως "μερικών μικρών" (submicron particles) όπως ιοί είναι λογικό να υποθέσουμε $F(C_b^*) = 1$. Συνεπώς, η εξ. (4.11) μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$r_{b-b^*} = U_x \Phi \tag{4.12}$$

Ο συντελεστής φίλτρου μπορεί να γραφτεί ως (Rajagopalan and Tien, 1976):

$$\Phi = \frac{3(1-\theta)}{2d_c}\eta\tag{4.13}$$

όπου d_c [L] είναι η μέση διάμετρος συλλέχτη; χαι η [-] είναι ο συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέχτη, που μπορεί να γραφτεί ως (Yao et al., 1971):

$$\eta = \alpha \eta_o \tag{4.14}$$

όπου α [-] είναι ο συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων; η_o [-] είναι ο συνολικός συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη κάτω από ευνοϊκές συνθήκες προσκόλλησης (όταν απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις διπλού στρώματος), ο οποίος δίνεται από (Tufenkji and Elimelech, 2004):

$$\eta_o = 2.4 A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdw}^{0.052} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053}$$
(4.15)

όπου As είναι παράμετρος που εξαρτάται από το πορώδες:

$$A_s = \frac{2(1 - \varepsilon_{\theta}^5)}{2 - 3\varepsilon_{\theta} + 3\varepsilon_{\theta}^5 - 2\varepsilon_{\theta}^6}$$

$$\tag{4.16}$$

όπου ε_{θ} ορίζεται ως εξής:

$$\varepsilon_{\theta} = (1-\theta)^{1/3} \tag{4.17}$$

 N_R είναι ο σχετικός αριθμός μεγέθους:

$$N_R = \frac{d_b}{d_c} \tag{4.18}$$

όπου d_b [L] είναι η διάμετρος των βιοχολλοειδών σωματιδίων; N_{Pe} [–] είναι ο αριθμός Peclet:

$$N_{Pe} = \frac{d_c U_x \theta}{D} \tag{4.19}$$

όπου $D_f [L^2/t]$ είναι ο συντελεστής διάχυσης:

$$D_f = \frac{k_B T}{3\pi\mu_w d_b} \tag{4.20}$$

όπου $k_B [kgm^2/(s^2K)]$ είναι η σταθερά Boltzmann; Τ [Kelvin] είναι η απόλυτη θερμοκρασία του υγρού; N_G [–] είναι παράμετρος βαρύτητας :

$$N_G = \frac{d_b^2 (\rho_b - \rho_w) g}{18 \mu_w U_x \theta}$$
(4.21)

όπου $\mu_w [M_b/(Lt)]$ είναι το απόλυτο ιξώδες νερού; $\rho_b [M_b/L^3]$ είναι η πυκνότητα των βιοκολλοειδών σωματιδίων; $\rho_w [M_w/L^3]$ είναι η πυκνότητα του νερού; $g [L/t^2]$ επιτάχυνση της βαρύτητας; N_{vdw} [–] είναι ο αριθμός van der Waals:

$$N_{vdw} = \frac{A_{123}}{k_B T}$$
(4.22)

όπου A_{123} $[M_b L^2/t^2]$ είναι η σύνθετη σταθερά Hamaker για τις επιφάνειες διεπαφής (βιοχολλοειδέςνερό-υδροφόρεας); N_A [-] είναι ο αριθμός έλξης (attraction number):

$$N_A = \frac{N_{vdw}}{N_R N_{Pe}} \tag{4.23}$$

4.3.3 Χωρικά μεταβαλλόμενη απόδοση συγκρούσεων

Υποθέτοντας ότι οι φυσικοί υπόγειοι σχηματισμοί είναι γεωχημικά ετερογενείς (Sun et al., 2001) με διαφορετικές τιμές απόδοσης συγκρούσεων σε διαφορετικές θέσεις εντός του σχηματισμού, μια παρόμοια προσέγγιση εκείνης που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της προσρόφησης (και επιβράδυνσης) διαλυμένης ουσίας από τους Chrysikopoulos et al. (1990b), χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία για να περιγράψει την αποτελεσματικότητα προσκόλλησης βιοκολλοειδών. Έτσι, η αποδοτικότητα των βιοκολλοειδών συγκρούσεων θεωρείται ότι περιγράφεται από ένα τυχαίο Γκαουσιανό πεδίο (ή κανονικά κατανεμημένο τυχαίο πεδίο) (Bosma and van der Zee, 1993; Chrysikopoulos et al., 1990a; Sun et al., 2001) με αναμενόμενη μέση τιμή (expectation value) $E(\alpha) = \mu_{\alpha}$ [-] και διακύμανση σ_{α}^2 [-]. Επιπλέον, η μεταβλητότητα της απόδοσης συγκρούσεων σε σχέση με τη μέση τιμή μπορεί να εκφραστεί από τον αδιάστατο συντελεστή μεταβλητότητας CV [-], ο οποίος ορίζεται ως:

$$CV = \frac{\sigma_{\alpha}}{\mu_{\alpha}} \tag{4.24}$$

όπου σ_{α} [-] είναι η τυπική απόκλιση της απόδοσης συγκρούσεων. Σημειώνεται ότι ο συντελεστής μεταβλητότητας είναι επίσης γνωστός ως σχετική τυπική απόκλιση. Ένα τυχαίο πεδίο Gauss μπορεί να προσδιοριστεί με μοναδικό τρόπο γνωρίζοντας την αναμενόμενη τιμή (expectation value) του και την συνάρτηση συνδιασποράς (covariance function) (Schmidt, 2015). Για ένα ανισότροπο, γεωχημικά ετερογενές, τρισδιάστατο πορώδες μέσο, η συνάρτηση συνδιασποράς του συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων μπορεί να εκφραστεί ως (Bao et al., 2004; Sun et al., 2001):

$$Cov_{\alpha}(r_{\alpha}) = \sigma_{\alpha}^{2} exp\left[-\left(\frac{r_{\alpha x}^{2}}{\zeta_{\alpha x}^{2}} + \frac{r_{\alpha y}^{2}}{\zeta_{\alpha y}^{2}} + \frac{r_{\alpha z}^{2}}{\zeta_{\alpha z}^{2}}\right)^{1/2}\right]$$
(4.25)

όπου $\mathbf{r}_{\alpha} = (r_{\alpha x}, r_{\alpha y}, r_{\alpha z})^T$ είναι ένα τρισδιάστατο διάνυσμα του οποίου το μέγεθος, $|\mathbf{r}_{\alpha}|$, ορίζεται ως εξής:

$$|\mathbf{r}_{\alpha}| = \sqrt{r_{\alpha x}^2 + r_{\alpha y}^2 + r_{\alpha z}^2} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$
(4.26)

όπου r_{α} είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ δύο τιμών απόδοσης συγκρούσεων που υπολογίζονται σε δύο διαφορετικά σημεία εντός της ετερογενούς περιοχής με συντεταγμένες (x_1, y_1, z_1) και (x_2, y_2, z_2) , αντίστοιχα; $\zeta_{\alpha x}$, $\zeta_{\alpha y}$ και $\zeta_{\alpha z}$ είναι οι κλίμακες μήκους συσχέτισης της απόδοσης συγκρούσεων στη διαμήκη, πλευρική και κατακόρυφη διεύθυνση, αντίστοιχα. Για ένα ισοτροπικό, γεωχημικά ετερογενές πορώδες μέσο, η εξ. (4.25) απλοποιείται και ξαναγράφεται ως εξής:

$$Cov_{\alpha}(r_{\alpha}) = \sigma_{\alpha}^{2} exp\left[\frac{|\boldsymbol{r}_{\alpha}|}{\zeta_{\alpha}}\right]$$
(4.27)

όπου ζ_α κλίμακα μήκους συσχέτισης, κοινή για όλες τις κατευθύνσεις.

4.4 Ανάλυση ροπών

Οι απόλυτες χρονικές ροπές δίνονται ως εξής:

$$m_n^t = \int_0^\infty t^n C_b(x, y, z, t) dt \tag{4.28}$$

όπου ο δείχτης n=0, 1, 2, ... υποδειχνύει την τάξη της χρονιχής ροπής σε μια συγχεχριμένη τοποθεσία με συντεταγμένες (x,y,z). Η μηδενιχή απόλυτη χρονιχή ροπή, $m_0^t [tM_b/L^3]$, αντιπροσωπεύει την ολιχή μάζα που παρατηρείται σε συγχεχριμένη θέση. Η πρώτη απόλυτη χρονιχή ροπή, $m_1^t [t^2M_b/L^3]$, περιγράφει τον μέσο χρόνο παραμονής πολλαπλασιασμένη με την μηδενιχή χρονιχή ροπή, ενώ η δεύτερη απόλυτη χρονιχή ροπή, $[t^3M_b/L^3]$, παρέχει πληροφορίες σχετιχά με το βαθμό εξάπλωσης της συγχέντρωσης. Επίσης, οι χανονιχοποιημένες χρονιχές ροπές μπορούν να οριστούν σε μια γενιχή μορφή ως (James and Chrysikopoulos, 2011):

$$M_n^t = \frac{m_n^t}{m_0^t} = \frac{\int_0^\infty t^n C_b(x, y, z, t) dt}{\int_0^\infty C_b(x, y, z, t) dt}$$
(4.29)

Η πρώτη κανονικοποιημένη χρονική ροπή, [t], περιγράφει τη μέση ταχύτητα. Η δεύτερη κανονικοποιημένη χρονική ροπή, $[t^2]$, χαρακτηρίζει τη εξάπλωση της κατανομής των συγκεντρώσεων στο χρόνο. Οι τρισδιάστατες απόλυτες χωρικές ροπές μπορούν να γραφτούν ως (Aris, 1960; Goltz and Roberts, 1987; Singha and Gorelick, 2005):

$$m_{ijk}^{s} = \theta \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} x^{i} y^{j} z^{k} C_{b}(x, y, z, t) dxdydz$$

$$(4.30)$$

όπου το άθροισμα των μεταβλητών i+j+k=0, 1, 2, ... υποδειχνύει την τάξη της ροπής (εδώ το πορώδες θ θεωρείται ότι δεν μεταβάλλεται χωριχά). Η μηδενιχή απόλυτη χωριχή ροπή (m_{000}^s [M_b]) ποσοτιχοποιεί τη συνολιχή μάζα που βρέθηχε στον υδροφόρο ορίζοντα. Η πρώτη απόλυτη χωριχή ροπή ($m_{100}^s, m_{010}^s, m_{001}^s$ [M_bL]) είναι το χέντρο της μάζας της χατανομής των συγχεντρώσεων σε χάθε χύρια χατεύθυνση πολλαπλασιασμένη με τη μηδενιχή χωριχή ροπή. Η δεύτερη απόλυτη χωριχή ροπή ($m_{200}^s, m_{020}^s, m_{002}^s, m_{110}^s, m_{011}^s, [M_bL^2]$) παρέχει πληροφορίες σχετιχά με το βαθμό εξάπλωσης της μάζας σε μια συγχεχριμένη χατεύθυνση. Επίσης, οι χανονιχοποιημένες χωριχές ροπές μπορούν να οριστούν σε μια γενιχή μορφή όπως:

$$M_{ijk}^{s} = \frac{m_{ijk}^{s}}{m_{000}^{s}} = \frac{\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} x^{i} y^{j} z^{k} C_{b}(x, y, z, t) dx dy dz}{\int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} C_{b}(x, y, z, t) dx dy dz}$$
(4.31)

Η πρώτη κανονικοποιημένη χωρική ροπή $(M_{100}^s, M_{010}^s, M_{001}^s [L])$ αντιπροσωπεύει το κέντρο μάζας της κατανομής των συγκεντρώσεων σε κάθε κύρια κατεύθυνση. Η δεύτερη κανονικοποιημένη χωρική ροπή $(M_{200}^s, M_{020}^s, M_{110}^s, M_{101}^s, M_{011}^s [L^2])$ χαρακτηρίζει τη χωρική εξάπλωση της κατανομής των συγκεντρώσεων. Για παράδειγμα, η δεύτερη κανονικοποιημένη χωρική ροπή σχετικά με το κέντρο της μάζας ορίζει τον ακόλουθο χωρικό τανυστή συνδιακύμανσης (Freyberg, 1986):

$$S^{2} = \begin{bmatrix} S_{xx}^{2} & S_{xy}^{2} & S_{xz}^{2} \\ S_{yx}^{2} & S_{yy}^{2} & S_{yz}^{2} \\ S_{zx}^{2} & S_{zy}^{2} & S_{zz}^{2} \end{bmatrix}$$
(4.32)

όπου

$$S_{xx}^{2} = M_{200}^{s} - (M_{100}^{s})^{2}, \quad S_{yy}^{2} = M_{020}^{s} - (M_{010}^{s})^{2}, \quad S_{zz}^{2} = M_{002}^{s} - (M_{001}^{s})^{2}, \\ S_{xy}^{2} = S_{yx}^{2} = M_{110}^{s} - M_{100}^{s} M_{010}^{s}, \quad S_{xz}^{2} = S_{zx}^{2} = M_{101}^{s} - M_{100}^{s} M_{001}^{s}, \\ S_{yz}^{2} = S_{zy}^{2} = M_{011}^{s} - M_{010}^{s} M_{001}^{s}$$

$$(4.33)$$

Με βάση το πρωτοποριακό έργο του Aris (1960), η σχέση μεταξύ του τανυστή των συντελεστών διασποράς, D, και του (χρονικού) ρυθμού μεταβολής του χωρικού τανυστή συνδιακύμανσης έχει ως εξής:

$$D = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(S^2 \right) \tag{4.34}$$

Επιπλέον, ο τανυστής των συντελεστών διασποράς εχφράζεται ως (Bear, 1972):

$$D = A |U| + D\mathbb{I} \tag{4.35}$$

όπου A είναι ο τανυστής τάσης διασποράς, |U| είναι το μέγεθος του διανύσματος της ενδοπορώδους ταχύτητας, και I είναι ο μοναδιαίος πίνακας (ταυτότητας). Ενόψει των εξ. (4.34) και εξ. (4.35) ο τανυστής διασποράς μπορεί να γραφεί σαν συνάρτηση του χωρικού τανυστή συνδιακύμανσης ως εξής:

$$A = \frac{1}{|U|} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(S^2 \right) - D \mathbb{I} \right]$$
(4.36)

4.5 Αριθμητικές μέθοδοι

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφεται από τις εξ. (4.1)-(4.10) επιλύθηκε αριθμητικά με την χρήση της κλασσικής μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών και πιο συγκεκριμένα του υπονοούμενου σχήματος Crank-Nikolson. Το μεγάλο γραμμικό σύστημα εξισώσεων που προέκυψε επιλύθηκε κάνοντας χρήση του λογισμικού Pardiso (Schenk and Gartner, 2004), που είναι ένα πακέτο το οποίο έχει χαρακτηριστικά πολύ καλής διαχείρισης πόρων του συστήματος τόσο όσο αναφορά την χρήση της μνήμης όσο και της χρήσης, με ασφαλή τρόπο, πολλαπλών επεξεργαστικών πυρήνων. Επιπλέον είναι σε θέση να λαμβάνει υπόψη του την ύπαρξη πιθανής συμμετρίας ή την παρουσία πολλών μηδενικών στο τελικό μητρώο. Τα απαιτούμενα δισδιάστατα και τρισδιάστατα τυχαία πεδία της χωρικά μεταβαλλόμενης παραμέτρου απόδοσης συγκρούσεων, α, κατασκευάστηκαν από την γεννήτρια Γκαουσιανών πεδίων ("Gaussian process generator") μέθοδος 12.1 (Algorithm 12.1) (Schmidt, 2015). Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει ένα μόνο τυχαίο πεδίο της τρισδιάστατης, κανονικά κατανεμημένης απόδοσης συγκρούσεων. Επιπλέον, η επίδραση του CV και του μήκους συσχέτισης στην δισδιάστατη, ισότροπη και κανονικά κατανεμημένη απόδοση συγκρούσεων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.1: Τυχαίο πεδίο τρισδιάστατης, ισότροπης, χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων που παρουσιάζεται ως: (a) Ισοϋψείς σε καθορισμένες οριζόντιες (xy επιπέδου) φέτες, (b) Επιφανειακές ισοϋψείς με αφαίρεση ορθογώνιου πυρήνα και (c) Επιφανειακές ισοϋψείς του ορθογώνιου πυρήνα. Εδώ $\mu_{\alpha} = 0.0048$, $\sigma_{\alpha} = 0.0081$ ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$), $\zeta_{\alpha} = 120$ cm, $L_x = 600$ cm, $L_y = 300$ cm, και $L_z = 300$ cm.
Κεφάλαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.



Σχήμα 4.2: Υλοποιήσεις τυχαίου πεδίου δύο διαστάσεων του, ισότροπου, χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων για διάφορες τιμές του συντελεστή διακύμανσης (CV) και μήκους συσχέτισης (ζ_{α}) . Εδώ μ_{α} =0.005, L_x =30 m, L_y =15 m.

4.6 Προσομοιώσεις

Σε αυτή τη μελέτη εξετάστηκαν δύο διαφορετικοί κορεσμένοι, φυσικά ομοιογενείς, αλλά χημικώς ετερογενείς (ισότροποι ή ανισότροποι) υδροφορείς, περιβαλλόμενοι από αδιαπέραστα όρια. Ο Aquifer-I ήταν δισδιάστατος με μήχος $L_x=30~{
m m}$ και πλάτος $L_y=15~{
m m}$. Ενώ ο Aquifer-II ήταν τρισδιάστατος με μήχος $L_x=6$ m, πλάτος $L_y=3$ m και πάχος $L_z=3$ m (βλέπε Σχήμα 4.3). Η ροή του νερού και στους δύο υδροφορείς θεωρήθηχε ότι είναι ομοιόμορφη (σταθερή) χατά μήχος της διαμήχους χατεύθυνσης. Επιπλέον, γίνεται η παραδοχή ότι οι υδροφορείς αποτελούνταν από χαλαζιαχή άμμο με διάμετρο $d_c{=}0.6$ mm. Επίσης, θεωρείται ότι ο ρύπος που μεταφέρεται και θα μελετηθεί η συγκέντρωσή του είναι ο βαχτηριοφάγος MS2 με διάμετρο $d_b=2.5 ext{x10}^{-6} ext{ cm}$ και πυχνότητα $\rho_b=1.42 ext{x10}^{-3} ext{ kg/cm}^3$ (Walshe et al., 2010). Η σύνθετη σταθερά Hamaker των επιφανειών αλληλεπίδρασης (βιοχολλοειδές-νερό-άμμος) τέθηχε $A_{123}=9.72 \text{x} 10^{-10} \ kg cm^2/hr^2$ (Murray and Parks, 1978). Μια αντιπροσωπευτιχή τιμή για τον μέσο συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων, μ_α, του ιού που μεταφέρεται (βακτηριοφάγος MS2) επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία ως μ_{α} =0.0048 (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011), με συντελεστή μεταβλητότητας $CV{=}50\%$ (Flynn et al., 2004). Σημειώνεται εδώ ότι για $\mu_{\alpha}{=}0.0048$, ο αντίστοιχος μέσος συντελεστής προσχόλλησης που υπολογίζεται από τις εξ. (4.11)-(4.23) είναι $\mu_{r_{h,h}*}=0.119 \ 1/hr.$ Ω στόσο, διαφορετικές τιμές του συντελεστή r_{b-b^*} υπολογίζονται για κάθε τιμή της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγχρούσεων, α. Όλες οι τιμές των σταθερών που απαιτούνται για τις προσομοιώσεις που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία παρατίθενται (βλέπε Πίναχας 4.1). Θεωρήθηχε αχόμα ότι οι ιοί εισέρχονται στον υδροφορέα Aquifer-I, κατά την διάρκεια μιας χρονικής περιόδου $t_p=2000$ hr, από

84

συνεχή σημειαχή πηγή που βρίσχεται στο x_0 =500 cm, y_0 =750 cm. Η εξ. (4.3), ξαναγράφεται ως εξής:



$$F_{v}(t,x,y) = 1 \ \delta(x-500)\delta(y-750) \ \frac{mg}{mL \cdot hr}$$
 (4.37)

Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση των δύο υδροφορέων που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη: (a) υδροφορέας Aquifer-I, ένας δισδιάστατος υδροφόρος ορίζοντας με μήκος $L_x = 30$ m και πλάτος $L_y = 15$ m, b) υδροφορέας Aquifer-II, τρισδιάστατος υδροφόρος ορίζοντας μήκους $L_x = 6$ m, πλάτους $L_y = 3$ m και πάχους $L_z = 3$ m. Παρουσιάζονται εδώ επιπλέον τα αδιαπέραστα όρια, η κατεύθυνση ροής, καθώς και η θέση της σημειακής πηγής.

Επίσης, θεωρήθηκε ότι οι ιοί εισέρχονται στο Aquifer-II, σε μια χρονική περίοδο $t_p=300$ hr, από συνεχή σημειακή πηγή με συντεταγμένες $x_0=100$ cm, $y_0=150$ cm, και $z_0=150$ cm. Η εξ. (4.3) ξανα-γράφεται ως εξής:

$$F_{v}(t,x,y,z) = 1 \ \delta(x-100)\delta(y-150)\delta(z-150) \ \frac{mg}{mL \cdot hr}$$
(4.38)

Για την εξίσωση που περιγράφει την απελευθέρωση μάζας, εξ. (4.5), ορίστηκε ότι G(t)=1 mg/hr($0 \le t < t_p$). Επιπλέον, εκτός και εάν ρητά προσδιορίζεται διαφορετικά, η χρονική περίοδος που είναι ενεργή η πηγή για το υδροφορέα Aquifer-I και Aquifer-II είναι t_p =2000 hr και t_p =300 hr, αντίστοιχα. Σημειώνεται εδώ ότι για χρόνους t > t_p , μόνο καθαρό νερό (χωρίς ιούς) εισέρχεται στον υδροφόρο ορίζοντα. Η μεταφορά του βακτηριοφάγου MS2 στον υδροφορεά Aquifer-I και Aquifer-II και Aquifer-I και Aquifer-I και Aquifer-I και Αquifer-I και Αquifer-II και Αquifer-II προσομοιώντα.

Κεφάλαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων 86 στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.

σταθερές και τις παραμέτρους του μοντέλου που παρατίθενται (βλέπε Πίνακας 4.1). Η μέση τιμή του συντελεστή απόδοση συγκρούσεων α , τέθηκε μ_{α} =0.0048 (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011) και για τους δύο υδροφορείς. Ωστόσο, για τον Aquifer-I εξετάστηκαν τέσσερις διαφορετικές τυπικές αποκλίσεις της απόδοσης συγκρούσεων: (i) σ_{α} =0.0 (CV=0%), γεωχημικώς ομοιογενής υδροφορέας, χωρικά αμετάβλητος α); (ii) σ_{α} =0.0024 (CV=50%) (Flynn et al., 2004); (iii) σ_{α} =0.0048 (CV=100%); και (iv) σ_{α} =0.0082 (CV=170%). Ενώ για το Aquifer-II εξετάστηκαν δύο διαφορετικές τυπικές αποκλίσεις του συντελεστή απόδοσης συγχρούσεων: (i) σ_{α} =0.0 (CV=0%); και (ii) σ_{α} =0.0082 (CV=170%). Για όλα τα μοντέλα που μελετήθηχαν σε αυτή τη εργασία έχουν υπολογιστεί οι μέσοι όροι του πληθυσμού (ensemble mean) ύστερα από πολλαπλές προσομοιώσεις, χρησιμοποιώντας διαφορετικά τυχαία πεδία, της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων, όπως παράγονται από την εκθετική συνάρτηση συνδιασποράς εξ. (4.25) ή εξ. (4.27), για αντιστρέψιμη $(r_{b^*-b} \neq 0)$ ή μη αντιστρέψιμη $(r_{b^*-b} = 0)$ προσκόλληση. Επιπλέον, οι δυο διαφορετικές χρονικές περίοδοι πηγής που χρησιμοποιήθηκαν ($t_p=300$ και 2000 hr) επιλέχθηκαν προσεκτικά ώστε να διασφαλιστεί ότι κατά τη διάρκεια της χρονικής περιόδου προσομοίωσης, αμελητέα μάζα βιοχολλοειδών μεταφέρθηχε έξω τα προχαθορισμένα όρια του υδροφόρου ορίζοντα, έτσι ώστε οι χωρικές ροπές που ορίζονται από τις εξ. (4.30), (4.31) να μην παραβιάζονται και τα αποτελέσματα τους να έχουν φυσικό νόημα.

Ο απαιτούμενος αριθμός προσομοιώσεων (για διαφορετικά τυχαία πεδία κάθε φορά) του μοντέλου προσδιορίστηκε ικανοποιώντας τα ακόλουθα δύο κριτήρια: (i) καθορισμό της μέγιστης σχετικής μεταβολής της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στη διαμήκη (οριζόντια) κατεύ ϑ υνση, $(\mu_M)_a =$ $\langle {
m M}^{
m s}_{100}
angle_{a}$, ίση με $5 {
m x} 10^{-4}$ (-), όπου q=100 (-) (σχετική μεταβολή ανα εκατό επιπρόσθετες προσομοιώσεις) χαι (ii) προσδιορίζοντας την αποδεχτή αβεβαιότητα που σχετίζεται με τον υπολογισμό του μέσου όρου του συνόλου (ensemble mean), $\mu_M = \langle M_{100}^s \rangle$, δεδομένου του μέσου όρου του δείγματος, $(\mu_M)_q =$ $(1/q) \sum_{i=1,q} (M_{100}^{s})_{i}$, και της διακύμανσης του, $(\sigma_{M}^{2})_{q} = (1/1-q) \sum_{i=1,q} \left| (M_{100}^{s})_{i} - (\mu_{M})_{q} \right|^{2}$. Σημειώνεται ότι ο μέσος όρος του δείγματος δεν αναμένεται να ταυτιστεί με τον μέσο όρο του πληθυσμού, $(\mu_M)_a
eq \mu_M,$ και η διαχύμανση του δείγματος δεν αναμένεται να συμπίπτει με τη διαχύμανση του πληθυσμού, $(\sigma_M^2)_a
eq \sigma_M^2$, της τυχαίας διαδικασίας. Ωστόσο, υποθέτοντας ότι η ροπή $ext{M}_{100}^{ ext{s}}$ ακολουθεί μια άγνωστη χατανομή, τότε η ανισότητα Chebyshev μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των ανώτερων ορίων των διαστημάτων εμπιστοσύνης που σχετίζονται με το μέσο του συνόλου μ_M (Papoulis, 2002). Η ανισότητα Chebyshev θεωρεί ότι η πιθανότητα μιας τυχαίας επιλεγμένης τιμής από μια άγνωστη (γενική) κατανομή βρίσκεται στο διάστημα $\mu\pm k\cdot\sigma$ είναι τουλάχιστον $1-1/k^2$ (όπου μ είναι η μέση τιμή και σ η τυπική απόκλιση της άγνωστης κατανομής, και k είναι ένας θετικός πραγματικός αριθμός). Εφαρμόζοντας την ανισότητα Chebyshev για τον υπολογισμό των διαστημάτων εμπιστοσύνης του πληθυσμού μ_M και χρησιμοποιώντας $(\sigma_M)_{
m q}/\sqrt{
m q}$ ως εκτιμητή του όρου $\sigma_{
m M}/\sqrt{
m q},$ παράγεται η αχόλουθη μαθηματική εξίσωση (Ballio and Guadagnini, 2004):

$$\Pr\left[(\mu_{\rm M})_q - k \frac{(\sigma_M)_q}{\sqrt{q}} \le \mu_{\rm M} \le (\mu_{\rm M})_q + k \frac{(\sigma_M)_q}{\sqrt{q}}\right] = 1 - \frac{1}{k^2}$$
(4.39)

όπου $1 - 1/k^2$ είναι η πιθανότητα ο μέσος όρος του πληθυσμού, μ_M , να βρίσκεται μέσα στο διάστημα εμπιστοσύνης γύρω από μέσο όρο του δείγματος, $(\mu_M)_q$. Σε αυτή την εργασία, το κριτήριο (ii) ικανοποιήθηκε υποθέτοντας ένα 90% διάστημα εμπιστοσύνης $(k = 3.16 \ (-); 1 - 1/k^2 = 0.9)$, και

προσδιορίζοντας το πάνω όριο, για τον παραχάτω λόγο:

$$k \frac{(\sigma_M)_q}{\sqrt{q}(\mu_M)_q} < 1 \times 10^{-2}$$
 (4.40)

Σαφώς, η αβεβαιότητα που συνδέεται με την πρόβλεψη του μ_M μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος δείγματος q. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανισότητα Chebyshev μπορεί να εφαρμοστεί σε άγνωστες κατανομές, αλλά μπορεί να υπερεκτιμήσει τα διαστήματα εμπιστοσύνης και να παράγει συντηρητικά (ασφαλή) αποτελέσματα. Η συμπεριφορά του $\langle M_{100}^s \rangle_q$ ως συνάρτηση του αριθμού των τυχαίων πεδίων του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή α , κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλησης απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4a,b για τον υδροφορέα Aquifer-I και στο Σχήμα 4.4c για το Aquifer-II. Σημειώνεται ότι ο απαιτούμενος αριθμός υλοποιήσεων των τυχαίων πεδίων αυξάνεται με την αύξηση της μεταβλητότητας του συντελεστή α και είναι μεγαλύτερος για τον υδροφορέα Aquifer-II (τρισδιάστατος).



Σχήμα 4.4: Μέσος όρος του συνόλου, της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής, $\langle M_{100}^s \rangle$, στη διαμήκη κατεύθυνση, της κατανομής συγκέντρωσης των ιών ως συνάρτηση του αριθμού των τυχαίων υλοποιήσεων του συντελεστή α , υποθέτοντας αντιστρέψιμη προσκόλληση: (a) στον ισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I σε χρόνο $t=1x10^3$ hr, (b) στον ισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I σε χρόνο $t=2x10^3$ hr, και (c) στον ανισότροπο και γεωχημικώς ετερογενή υδροφορέα Aquifer-II σε χρόνο t=300 hr.

4.7 Συζήτηση

88

4.7.1 Προσομοιώσεις μοντέλου μεταφοράς ιών

Ισοϋψείς συγχεντρώσεις του βαχτηριοφάγου MS2 στο χρόνο, στο επίπεδο x-y, στον ισότροπο υδροφορέα Aquifer-I ($t_p=13 \times 10^3$ hr), για τις περιπτώσεις γεωγημικής ομογένειας (CV=0%) και ανομοιογένειας (CV=170%) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5. Οι ισοϋψείς συγχεντρώσεις, Σχήμα 4.5αg, βασίζονται σε CV=0%, και αυτές, Σχήμα 4.5h-n, βασίζονται σε CV=170%. Επιπλέον, οι ισοϋψείς στο Σχήμα 4.5a-n λαμβάνουν υπόψη τους αντιστρέψιμη προσχόλληση με μέση τιμή συντελεστή ρυθμού αντιστρέψιμης προσκόλλησης $\mu_{r_{b-b^*}}{=}0.119~1/{\rm hr}$ και μέσο συντελεστή ρυθμού αποκόλλησης $\mu_{r_{h^*-h}}=0.03$ 1/hr; ενώ, οι ισοϋψείς, Σχήμα 4.50-u υποθέτουν μη αντιστρέψιμη προσχόλληση με συντελεστή $\mu_{r_{h=h^*}}$ =0.005 1/hr και μέσο συντελεστή ρυθμού αποκόλληση
ς $\mu_{r_{h^*-h}}$ =0 1/hr. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ισοϋψείς στο Σχήμα 4.5h-u βασίζονται στα ίδια τυχαία πεδία της χωρικά μεταβαλλόμενης σταθεράς α. Επιπρόσθετα, οι απειχονίσεις των ισοϋψών σε διάφορες χρονιχές στιγμές στο Σχήμα 4.5h-n κατασκευάστηκαν με μ_{α} =0.0048 ενώ στο Σχήμα 4.5o-u με μ_{α} =0.0002. Οι δύο σταθερές αυτές διαφέρουν πάνω από μια τάξη μεταξύ τους εξαιτίας της φύσεως της μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης. Καθώς η αντιστρέψιμη προσχόλληση μπορεί να θεωρηθεί ότι αντιπροσωπεύει εναπόθεση (προσχόλληση) σε δευτεροταγές ελάχιστο (γρήγορη εναπόθεση) ενώ η μη αντιστρέψιμη εναπόθεση σε πρωτογές ελάχιστο (αργή απόθεση) (Tufenkji and Elimelech, 2005). Σαφώς, για την περίπτωση της αντιστρέψιμης προσκόλλησης σε μεγαλύτερους χρόνους, το πλούμιο των συγκεντρώσεων του ιού για την γεωχημικά ετερογενή περίπτωση (βλέπε Σχήμα 4.51) είναι πρακτικά πανομοιότυπο με την αντίστοιχη γεωχημικά ομοιογενή περίπτωση (βλέπε Σχήμα 4.5e). Αυτό που συμβαίνει είναι ότι σε μεγαλύτερους χρόνους το πλούμιο των συγκεντρώσεων του ιού έχει αφομοιώσει όλη την διαθέσιμη ετερογένεια μέσα στον ισότροπο, δισδιάστατο υδροφορέα, και το σύστημα έχει φτάσει σε μια "φαινόμενη ισορροπία". Επομένως, στην περίπτωση της αντιστρέψιμης προσχόλλησης, σε μεγαλύτερους χρόνους, η μεταφορά των ιών δεν επηρεάζεται πλέον από την χωριχή μεταβλητότητα του συντελεστή α, εξαιτίας του γεγονότος ότι ο ρυθμός της προσκόλλησης και αποκόλλησης μάζας ιών σε κάθε σημείο του χώρου έχει γίνει ίδιος (ύπαρξη τοπικής ισορροπία). Κατά συνέπεια, σε μεγαλύτερους χρόνους, ο υδροφορέας Aquifer-I με αντιστρέψιμη προσκόλληση συμπεριφέρεται τελικά ως ένας γεωχημικά ομοιογενής υδροφόρος ορίζοντας. Για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης, σε μεγαλύτερους χρόνους το σύστημα φτάνει πάλι σε μια φαινόμενη ισορροπία (βλέπε Σχήμα 4.5q-s), όμως, το πλούμιο των συγχεντρώσεων των ιών δεν είναι συμμετριχό (βλέπε Σχήμα 4.5s). Το σχήμα που τελιχά παράγεται είναι σημαντικά διαφορετικό από αυτό που ελήφθη για τη γεωχημικά ομοιογενή περίπτωση (βλέπε Σχήμα 4.5e). Σημειώνεται ότι για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης, δύο γειτονικά σημεία εντός του υδροφόρου ορίζοντα μπορεί να έχουν παρόμοιες συγχεντρώσεις αιωρουμένων ιών αλλά σημαντικά διαφορετικούς συντελεστές ρυθμού προσκόλλησης, με αποτέλεσμα την παράγωγή μη συμμετριχών χατανομών ιιχών συγχεντρώσεων στον χώρο. Οι ισοϋψείς στο Σχήμα 4.5f,g,m,n,t,u (τελευταίες δύο σειρές στο Σχήμα 4.5) χατασχευάζονται για χρόνους μεγαλύτερους από την χρονιχή περίοδο κατά την οποία είναι ενεργή η πηγή $(t > t_p = 13000 \text{ hr})$ και καθαρά δείχνουν ότι η γεωχημιχή ετερογένεια οδηγεί σε χαθυστερημένη μεταφορά (χαθυστερημένη έξοδος) της συγχέντρωσης του αιωρούμενου ιού. Οι αιωρούμενοι ιοί παραμένουν σε μεγαλύτερες περιοχές εντός του γεωχημικά

ετερογενούς (βλέπε Σχήμα 4.5m,n) από ότι εντός γεωχημικά ομογενούς υδροφόρου ορίζοντα (βλέπε Σχήμα 4.5f,g), ενώ, για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης, οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων ιών προοδευτικά εξαφανίζονται (βλέπε Σχήμα 4.5t,u). Αυτή η επιβραδυνόμενη μεταφορά των βιοκολλοειδών και η ενισχυόμενη εξάπλωση τους δεν είναι προφανής. Ωστόσο, είναι παρόμοια με τα αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν σε προηγούμενες μελέτες μεταφοράς ρύπων με χωρικά μεταβλητή σταθερά επιβράδυνσης (retardation coefficient) (Chrysikopoulos et al., 1990a, 1992a,b).



Σχήμα 4.5: Απειχονίσεις ισοϋψών στο επίπεδο x-y, για συγχέντρωση αιωρούμενων ιών στον υδροφορέα Aquifer-I σε εφτά διαφορετιχούς χρόνους (t = 300, 800, 2000, 5000, 12000, 18000 και 21000 hr), που αντιπροσωπεύουν: (a-g) γεωχημιχή ομοιογένεια (CV=0%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0, r_{b^*-b} \neq 0$), και (h-n) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη γεωμετριχή ετερογένεια ($r_{b-b^*} \neq 0, r_{b^*-b} \neq 0$) και (o-u) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0, r_{b^*-b} \neq 0$) και (o-u) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0, r_{b^*-b} \neq 0$) και (o-u) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0, r_{b^*-b} = 0$). Εδώ, $t_p=13000$ hr, $\mu_{r_{b-b^*}}=0.119$ 1/hr, $\mu_{r_{b^*-b}}=0.03$ 1/hr για την αντιστρέψιμη προσχόλληση και $\mu_{r_{b-b^*}}=0.005$ 1/hr για την μη αντιστρέψιμη προσχόλληση.

Κεφάλαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων 90 στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.

Στο Σχήμα 4.6a παρουσιάζεται μια τρισδιάστατη απειχόνιση (ίσο-όγχων) ενός χαι μόνο τυχαίου πεδίου της χωρικά μεταβαλλόμενης σταθεράς απόδοσης συγκρούσεων για τον ισοτροπικό υδροφορέα Aquifer-II (ζ_{α} =1.2 m, t_p =8x10³ hr). Στο Σχήμα 4.6b,c φαίνονται οι αντίστοιχες τρισδιάστατες απειχονίσεις (ίσο-όγχων) της συγχέντρωσης αιωρούμενων ιών, C_b, χαι συγχεντρώσεων ιών προσχολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες, C_b^* , σε χρόνο t $=1 \mathrm{x} 10^4 \mathrm{~hr}$ κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης. Στο Σχήμα 4.6d εμφανίζονται οι τρισδιάστατες απεικονίσεις που ήδη φαίνονται στο Σχήμα 4.6a, αλλά τέμνονται στο επίπεδο y=180 cm. Αχόμα τρισδιάστατες απειχονίσεις (ίσοεπιφανειών) των συγκεντρώσεων C_b και C_b^* , που τέμνονται στο επίπεδο $y=180~{
m cm}$ εμφανίζονται στο Σχήμα 4.6e και Σχήμα 4.6f, αντίστοιχα. Παρατηρείται εδώ ότι το κέντρο βάρους των συγκεντρώσεων στο Σχήμα 4.6b,c,e,f έχει προχωρήσει προς τα κατάντη, καθώς ο χρόνος προσομοίωσης είναι μεγαλύτερος από την χρονική περίοδο κατά την οποία η πηγή είναι ενεργή, tp. Κατά συνέπεια, οι ιοί που είχαν προηγουμένως προσκολληθεί στο ανάντη μέρος του υδροφορέα Aquifer-II έχουν τώρα αποκολληθεί και μεταφέρονται προς τα κατάντη. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια εμφανής συσχέτιση μεταξύ της έντασης της τιμής της σταθεράς α και της μορφής των δύο συγκεντρώσεων C_b και C_b^* (συγκρίνετε Σχήμα 4.6d με Σχήμα 4.6e,f). Οι απειχονίσεις των ίσο-όγχων που παρουσιάζονται Σχήμα 4.6b,c εμφανίζουν ομοιότητες όγχου (volume similarities), ενώ αυτές των ίσο-επιφανειών Σχήμα 4.6e,f εμφανίζουν ομοιότητες έντασης (strength similarities). Αυτές (χαι οι δυο ομοιότητες) εξαρτώνται από την κατανομή της σταθεράς α μέσα στο τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II.

Απειχονίσεις ίσο-όγχων χαι ίσο-επιφανειών συγχεντρώσεων ιών σε ισότροπο υδροφορέα Aquifer-II $(\zeta_{\alpha}=1.2 \text{ m}, t_p=8 \text{x} 10^3 \text{ hr})$ σε χρόνους t=400, 2000, και 5000 hr παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Η περίπτωση ισότροπης γεωχημικής ετερογένειας (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσκόλληση ($\mu_{r_{L-1*}} = 0.119$ 1/hr, $\mu_{r_{b^*-b}}$ =0.03 1/hr), φαίνεται στο Σχήμα 4.7c-h,o-t, ενώ η περίπτωση ισότροπης γεωχημικής ετερογένειας (CV=170%) με μη αντιστρέψιμη προσκόλληση ($\mu_{r_{b-k}*}=0.005~1/{
m hr}$ και $\mu_{r_{b*-k}}=0~1/{
m hr}$) φαίνεται στο Σχήμα 4.7i-n,u-z. Στην περίπτωση της αντιστρέψιμης προσχόλλησης, του γεωχημιχά ετερογενούς υδροφορέα, σε μεγαλύτερους χρόνους (t = 5000 hr, βλέπε Σ χήμα 4.7e,h) το πλούμιο των συγχεντρώσεων των ιών ήταν συμμετριχό, παρά την προηγούμενη (για χρόνο $t{=}2000~{
m hr}$) απόχλιση του από την συμμετρία (Σχήμα 4.7d,g). Ενώ αντίθετα, για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης, η κατανομή στον χώρο των συγκεντρώσεων των ιών παρέμεινε μη συμμετρική (Σχήμα 4.7k,n). Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης, σε μεγαλύτερους χρόνους, ο ιός που μεταφέρεται έχει ήδη αφομοιώσει όλη την πιθανή γεωχημική ετερογένεια εντός του Aquifer II και έχει φτάσει σε ομοιόμορφη φαινόμενη ισορροπία, ενώ αυτό, δεν ήταν δυνατό για την περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης. Σημειώνεται εδώ ότι οι ιοί που προσχολλήθηχαν στο στερεό πορώδες σε αρχιχούς χρόνους (t=400 hr), χάτω από συνθήχες αντιστρέψιμης προσχόλλησης παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης κοντά στην πηγή (x_0 =100 cm, y_0 =150 cm, z_0 =150 cm) από ότι σε συνθήκες μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης (βλέπε Σχήμα 4.7r,x). Όμως σε μεγαλύτερους χρόνους (t=5000 hr) αυτή η συμπεριφορά αντιστράφηχε (βλέπε Σχήμα 4.7t,z). Αυτή (η αντιστροφή) αποδόθηκε στις διαφορετικές τιμές των παραμέτρων $\mu_{r_{b-b^*}}$ και $\mu_{r_{b^*-b}}$ που χρησιμοποιήθηκαν στις αντίστοιχες προσομοιώσεις. Δηλαδή επειδή η παράμετρος $\mu_{r_{b-b^*}}$ ήταν μεγαλύτερη για αντιστρέψιμη (0.119 1/hr) από ότι για μη αντιστρέψιμη προσχόλληση (0.005 1/hr), σε αρχιχούς χρόνους η μάζα των προσκολλημένων ιών ήταν μεγαλύτερη (σε συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης). Ωστόσο, η προσχολλημένη μάζα των ιών μπορεί να αποχολληθεί υπό αντιστρέψιμες αλλά όχι υπό μη αντιστρέψιμες



Σχήμα 4.6: Για τον ισοτροπικό υδροφορέα Aquifer-II (ζ_{α} =1.2 m), απεικονίσεις ισο-όγκου για: (a) μία απλή τυχαία πραγματοποίηση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων, (b) συγκέντρωση αιωρουμένων ιών, (c) συγκέντρωση ιών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες, και (d) η υλοποίηση που παρουσιάζεται στο (a) με τομή στο y = 180 cm. Επίσης, οι απεικονίσεις ισο-επιφανειών έχουν τμηθεί στο y = 180 cm για: (e) συγκέντρωση αιωρουμένων ιών και (f) συγκέντρωση ιών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες. Εδώ, $\mu_{r_{b-b^*}} = 0.119 \, 1/hr$, $\mu_{r_{b^*-b}} = 0.03 \, 1/hr$, $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$, t=1x10⁴ και $t_p = 8$ x10³ hr.

συνθήκες (προσκόλλησης). Συνεπώς, σε μεγαλύτερους χρόνους, η συνολική μάζα των προσκολλημένων ιών να είναι μεγαλύτερη για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης από ότι της αντιστρέψιμης προσκόλλησης.

4.7.2 Ανάλυση ροπών

Η επίδραση του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή προσκόλλησης στην μεταφορά βιοκολλοειδών στον υδροφορέα Aquifer-I και στον υδροφορέα Aquifer-II διερευνήθηκε με την χρήση ροπών. Η μέση τιμή, του συνόλου (ensemble mean), της απόλυτης μηδενικής χωρικής ροπής, $\langle m_{000}^s \rangle$, και η μέση τιμή, του συνόλου, της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στη διαμήκη κατεύθυνση, $\langle M_{100}^s \rangle$,

92



Σχήμα 4.7: Απειχόνιση με την χρήση ίσο-όγχων χαι ίσο-επιφανών, της συγχέντρωσης ιών σε ισότροπο υδροφορέα Aquifer-II, σε τρεις διαφορετιχές χρονιχές στιγμές για: (a, b) μία μοναδιχή τυχαία υλοποίηση της χωριχά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγχρούσεων, (c-h, o-t) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 170\%$) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} \neq 0$), και (i-n, u-z) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} \neq 0$), και (i-n, u-z) ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια (CV = 170%) με αντιστρέψιμη προσχόλληση ($r_{b-b^*} \neq 0$, $r_{b^*-b} = 0$). Η υλοποίηση που παρουσιάζεται στο (a) παρουσιάζεται επίσης στο (b) με τομή στο y = 180 cm. Οι αναπαραστάσεις ισο-επιφανειών της συγχέντρωσης αιωρούμενου ιού (c-e, i-k) παρουσιάστηχαν επίσης σε (f-h, l-n) με τομή στο y = 180 cm. Οι απειχονίσεις της συγχέντρωσης ιών που είναι προσχολλημένοι επάνω στο στερεό πορώδες και παρουσιάζονται στα (o-q, u-w) φαίνονται επίσης στα (r-t, x-z) με τομή y=180 cm. Εδώ, $\zeta_{\alpha}=1.2$ m, $t_p=8x10^3$ hr.

υπολογίστηκαν για τα αιωρούμενα βιοκολλοειδή σε γεωχημικά ετερογενείς υδροφορείς, με χωρικά μεταβαλλόμενη απόδοση συγκρούσεων. Επιπλέον, ο μέσος όρος του συνόλου της μηδενικής απόλυτης χωρικής ροπής, $\langle m_{000}(C^*) \rangle$, για τα βιοκολλοειδή που είναι προσκολλημένα στο στερεό πορώδες, σε γεωχημικά ετερογενείς υδροφορείς προσδιορίστηκε από την εξ. (4.30) αντικαθιστώντας όπου C_b το C_b^* . Ακόμα, για λόγους ευκολίας, ορίσθηκαν οι ακόλουθοι όροι:

$$mR = \frac{\langle m_{000}^s \rangle}{m_{000}^{s-(h)}} \tag{4.41}$$

$$mR(C^*) = \frac{\langle m_{000}^s(C^*) \rangle}{m_{000}^{s-(h)}(C^*)}$$
(4.42)

$$MR = \frac{\langle M_{100}^s \rangle}{M_{100}^{s-(h)}} \tag{4.43}$$

όπου ο εκθέτης "(h)" χρησιμοποιείται στους όρους $m_{000}^{s-(h)}$, $M_{100}^{s-(h)}$ και $M_{100}^{s-(h)}$ για να δείχνει ότι οι ροπές υπολογίζονται σε υδροφοφείς με χωρικά σταθερό (αμετάβλητο) συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων (γεωχημικά ομοιογενής υδροφόρος ορίζοντας). Για mR>1 υπάρχει περισσότερη αιωρούμενη μάζα βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογενή, από ότι στον γεωχημικά ομοιογενή υδροφόρο ορίζοντα. Φυσικά, ισχύει το αντίθετο για mR<1. Ενώ για $mR(C^*)>1$ υπάρχει περισσότερη προσκολλημένη μάζα βιοκολλοειδών στο γεωχημικά ετερογενές από ότι στον γεωχημικά ομοιογενές υδροφορέα. Και πάλι, ισχύει και το αντίθετο για $mR(C^*)<1$. Ομοίως, για MR>1 το κέντρο βάρους των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογενή υδροφορέα επιταχύνεται σε σύγκριση με τον γεωχημικά ομοιογενή υδροφορέα. Και πάλι, ισχύει και το αντίθετο για $mR(C^*)<1$. Ομοίως, για MR>1 το κέντρο βάρους των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογενή υδροφορέα επιταχύνεται σε σύγκριση με τον γεωχημικά ομοιογεία με το χειχημικά στου γεωχημικά ετερογεία του κέντρου βάρους των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογενή υδροφορογία του κέντρου βάρους των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογεία του κέντρου μάζας των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογεία του κέντρου βάρους των αιωρούμενων βιοκολλοειδών στον γεωχημικά ετερογεία του κάντιστοιχα για MR<1 η μεταφορά του κέντρου βάρους επιβραδύνεται. Παρακάτω ορίζονται και παρουσιάζονται οι λόγοι της χωρικής συνδιαχύμανσης, S_{ii}^2 , των δεύτερων κανονικοποιημένων χωρικών ροπών σχετικά με το κέντρο μάζας (όπου οι δείκτες "ii=xx,yy,zz" αντιπροσωπεύουν την διεύθυνση, βλέπε εξ. (4.33)):

$$S_{ii}^2 R = \frac{\langle S_{ii}^2 \rangle}{S_{ii}^{2-(h)}} \tag{4.44}$$

όπου οι αγκύλες "(·)" αντιπροσωπεύουν την μέση τιμή του συνόλου (ensemble mean) και ο εκθέτης "(h)" στον όρο $S_{ii}^{2-(h)}$ χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ότι η χωρική συνδιακύμανση υπολογίζεται για την περίπτωση της χωρικά αμετάβλητης απόδοσης συγκρούσεων (γεωχημικά ομοιογενής υδροφορέας). Θετικοί λόγοι των όρων, $S_{ii}^2 R > 1$, δείχνουν ότι η διασπορά γύρω από το κέντρο της μάζας είναι μεγαλύτερη σε ένα γεωχημικά ετερογενές (ισότροπο ή ανισότροπο) από ότι σε ένα γεωχημικά ομοιογενές υδροφορέα. Το αντίθετο ισχύει για $S_{ii}^2 R < 1$. Επίσης ορίζονται και παρουσιάζονται οι λόγοι του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς, D_{ii} (όπου οι δείκτες "ii=xx,yy,zz" αντιπροσωπεύουν την διεύθυνση):

$$D_{ii}R = \frac{\langle D_{ii} \rangle}{D_{ii}^{(h)}} \tag{4.45}$$

Παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8 η μεταφορά του βακτηριοφάγου MS2 μέσα στον δισδιάστατο Aquifer-Ι για τις περιπτώσεις γεωχημικής, ομοιογένειας (CV = 0%) και ετερογένειας (CV = 50%, $t_p = 2 \times 10^3$ hr), σε μια περίοδο 4000 hr. Η πρώτη κανονικοποιημένη χωρική ροπή στη διαμήκη κατεύθυνση,

Κεφάλαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων 94 στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.

 $M_{100}^{s-(h)}$, αλλά και οι όροι $mR = \langle m_{000}^s \rangle / m_{000}^{s-(h)}$, $mR(C^*) = \langle m_{000}^s(C^*) \rangle / m_{000}^{s-(h)}(C^*)$, και $MR = \langle M_{100}^s \rangle / M_{100}^{s-(h)}$ καθορίστηκαν για τις περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσκόλλησης ($\zeta_{\alpha}=6$ m) με γεωχημική ετερογένεια (βλέπε Σχήμα 4.8a,b), αντιστρέψιμης προσκόλληση με ανισότροπη, ($\zeta_{\alpha x}=15~{
m m}$, $\zeta_{\alpha y} = 6$ m) γεωχημική ετερογένεια (βλέπε Σχήμα 4.8c,d), και μη αντιστρέψιμη προσχόλληση με ισότροπη (ζ_{α} =6 m) γεωγημική ετερογένεια (βλέπε Σ_{α} ήμα 4.8e,f). Για τις περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσκόλλησης κάτω από συνθήκες ισότροπης και ανισότροπης γεωχημικής ετερογένειας, η χρονική εξέλιξή του λόγου $M_{100}^{s-(h)}$, όπως υπολογίστηκε με την εξ. (4.31), εμφανίζεται να αυξάνεται μονοτονικά (με το χρόνο) και να αυξάνεται ακόμα περισσότερο μετά το τέλος της χρονικής περιόδου κατά την οποία η πηγή είναι ενεργή $t = t_p = 2000$ hr (βλέπε Σ χήμα 4.8a,c). Ωστόσο, για την περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης με ισότροπη γεωχημιχή ετερογένεια, οι τιμές του όρου $M_{100}^{s-(h)}$ παρουσιάζονται σταδιαχά να αυξάνονται, και στη συνέχεια παραμένουν σταθερές μέχρι τον χρόνο $t=t_p{=}2000~{
m hr},$ και στη συνέχεια να αυξάνονται και πάλι (βλέπε Σχήμα 4.8e). Είναι σαφές ότι για τις δύο περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσκόλλησης που εξετάστηκαν εδώ, το πλούμιο των συγκεντρώσεων των ιών δεν είχε αρχετό χρόνο ώστε να φτάσει σε μόνιμη χατάσταση (steady state) χατά την διάρχεια της χρονιχής περιόδου t_p (σημειώνεται εδώ ότι το χέντρο της μάζας στο Σ χήμα 4.8a,c προχωρούσε συνεχώς προς τα κατάντη), ενώ στην περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης το πλούμιο των ιών έφθασε σε μόνιμη κατάσταση κατά την χρονική περίοδο $1000~{
m hr} > t < t_p$ (σημειώνεται εδώ ότι το κέντρο της μάζας στο Σχήμα 4.8e δεν κινείται κατάντη κατά τη διάρκεια της μόνιμης κατάστασης). Κατά την διάρχεια της μόνιμης χατάστασης ο όρος $M^{s-(h)}_{100}$ παραμένει σταθερός απλώς χαι μόνο επειδή ο ρυθμός με τον οποίο η μάζα των ιών που εισάγεται στον υδροφόρο ορίζοντα από την πηγή ισούται με τον ρυθμό με τον οποίο η μάζα των ιών προσχολλάται επάνω στο στερεό πορώδες του υδροφόρου ορίζοντα. Η μόνιμη κατάσταση που παρατηρείται στο Σχήμα 4.8e μπορεί επίσης να παρατηρηθεί στο Σ χήμα 4.5q,r,s.

Οι τιμές του λόγου MR και για τις δυο περιπτώσεις ισότροπης και ανισότροπης γεωγημικής ετερογένειας χάτω από συνθήχες αντιστρέψιμης προσχόλλησης (βλέπε Σχήμα 4.8b,d) σταδιαχά αυξάνονται κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος από $t{=}200$ εώς $1{
m x}10^3~{
m hr}$, καθώς το πλούμιο των συγκεντρώσεων των ιών επεχτάθηχε στον υδροφορέα χαι συνάντησε περιοχές με ετερογένεια τις οποίες δεν είχε αχόμα αφομοιώσει. Κατά την διάρχεια από t=1000 έως 2000 hr οι περιοχές αυτές μειώνονται σε έκταση, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια μικρή μείωση στις τιμές του λόγου MR. Μετά το τέλος της χρονικής περιόδου κατά την οποία η πηγή ήταν ενεργή $(t = t_p = 2000 \text{ hr})$ οι τιμές των MR υπέστησαν διαχυμάνσεις και στη συνέχεια άρχισαν να μειώνονται και πάλι καθώς το σύστημα σταδιακά είχε αφομοιώσει το μεγαλύτερο μέρος της γεωχημικής ετερογένειας του υδροφορέα. Ακόμα η χρονική εξέλιξή των λόγων mR και $mR(C^*)$ κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης απεικονίζονται στο Σχήμα 4.8b,d. Σημειώνεται ότι οι τιμές των mR μειώθηχαν μονοτονιχά, με τιμές μεγαλύτερες από την μονάδα για αρχικούς χρόνους και τιμές λίγο χαμηλότερες από την μονάδα (ή κοντά στην μονάδα) για μεγαλύτερους χρόνους. Γεγονός που υποδηλώνει ότι αρχιχώς υπήρχε μεγαλύτερη ποσότητα μάζας ιών στον ετερογενή από ότι στον ομοιογενή υδροφόρο ορίζοντα, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους παρατηρείται μεγαλύτερη μάζα ιών στον ομοιογενή από τον ετερογενή υδροφόρο ορίζοντα (οι δυο μάζες είχαν παρόμοιες τιμές). Σαφώς, η επίδραση του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή α εξασθενεί με τον χρόνο, καθώς το πλούμιο των ιών αφομοιώνει όλο και περισσότερη (ή όλη την) γεωχημική ετερογένεια του υδροφορέα. Οι τιμές του λόγου $mR(C^*)$ αυξήθηκαν μονοτονικά, με τιμές μικρότερες από



Σχήμα 4.8: Απεικονίζεται η χρόνο-ιστορία: της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής, στη διαμήκη κατεύθυνση του βακτηριοφάγου MS2; των λόγων mR, mR(C*) και MR στο δισδιάστατο Aquifer-I υπό γεωχημικά ομοιογενείς και ετερογενείς συνθήκες, υποθέτοντας: (a,b) αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη ($\zeta_{\alpha}=6$ m) γεωχημική ετερογένεια, (c,d) αντιστρέψιμη προσκόλληση και ανισότροπη ($\zeta_{\alpha}=15$ m, $\zeta_{\alpha y}=6m$) γεωχημική ετερογένεια και (e,f) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη ($\zeta_{\alpha}=6$ m) γεωχημική ετερογένεια και (e,f) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη ($\zeta_{\alpha}=6$ m) γεωχημική ετερογένεια και (e,f) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη ($\zeta_{\alpha}=6$ m) γεωχημική ετερογένεια και (e,f) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση και ισότροπη ($\zeta_{\alpha}=6$ m) γεωχημική ετερογένεια. Εδώ, $t_p=2x10^3$ hr, $CV=\sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha}=0$ % για τη γεωχημική ομοιογένεια και CV=50% για τη γεωχημική ετερογένεια.

την μονάδα σε αρχικούς χρόνους και τιμές κοντά στην μονάδα για μεγαλύτερους χρόνους. Γεγονός που δείχνει ότι τελικώς η συνολική μάζα του προσκολλημένου ιού ήταν ίση τόσο για τους ομοιογενείς όσο και για τους ετερογενείς υδροφόρους ορίζοντες. Ωστόσο, για την περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια, η χρονική εξέλιξη των λόγων mR, mR(C*) και MR (Σχήμα 4.8e,f) ήταν σημαντικά διαφορετική από αυτές που ελήφθησαν για την περίπτωση αντιστρέψιμης προσχόλλησης (Σχήμα 4.8a-d). Σε αρχιχούς χρόνους, οι τιμές των mR και MR φαίνονται σταδιαχά να αυξάνονται, διατηρώντας τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, στην συνέχεια έμειναν σταθερές μέχρι χρόνο $t = t_p = 2000$ hr, και στην συνέχεια οι τιμές των mR αυξήθηκαν απότομα (με παρόμοιο τρόπο όπως και οι τιμές των $M^{s-(h)}_{100}, \Sigma$ χήμα 4.8e), ενώ αντίθετα οι τιμές των MR μειώθηκαν απότομα. Σαφώς, στους αρχικούς χρόνους, η χωρική μεταβλητότητα του συντελεστή α ενίσχυσε την εξάπλωση των ιών που βρίσκονται σε αιωρούμενη φάση. Σε μεγαλύτερους χρόνους (ενώ η πηγή των ιών έχει απενεργοποιηθεί), για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης, η τιμή των λόγων MR παρουσιάστηκε να έχει διακυμάνσεις και να προσεγγίζει την μονάδα (βλέπε Σχήμα 4.8f), καθώς ήδη το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των ιών είναι προσχολλημένο στο στερεό πορώδες Aquifer-I. Τελιχώς, η χρονική εξέλιξη των λόγων των $mR(C^*)$ για την περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης (βλέπε Σχήμα 4.8f), παρουσίασε μικρές διακυμάνσεις αρχικώς και στην συνέχεια να αυξήθηκε μονοτονιχά, διατηρώντας τιμές μιχρότερες από την μονάδα. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη επειδή σε

μεγαλύτερους χρόνους, εξαιτίας της μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας των ιών προσκολλήθηκε επάνω στο στερεό πορώδες των ομοιογενών και ετερογενών υδροφορέων, και φυσικά οι λόγοι mR(C*) πλησίασαν την μονάδα.

Η συμπεριφορά του βαχτηριοφάγου MS2 χατά την μεταφορά του στο τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II και για τις δυο περιπτώσεις γεωχημικής ομοιογένειας (CV=0%) και ετερογένειας (CV=170%), απεικονίζεται στο Σχήμα 4.9 για χρονική περίοδο 600 hr. Η χρονική περίοδος που η πηγή των ιών ήταν ενεργή τέθηκε ίση με t_p =300 hr. Η πρώτη κανονικοποιημένη χωρική ροπή στη διαμήκη κατεύθυνση, $M^{s-(h)}_{100}$, αλλά και οι ακόλουθοι λόγοι $mR,\,mR(C^*)$ και MR υπολογίστηκαν για αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη (ζ_{α} =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια (βλέπε Σ_{χ} ήμα 4.9a,b); αντιστρέψιμη προσκόλληση και ανισότροπη ($\zeta_{\alpha x}$ =0.24 m, $\zeta_{\alpha y}$ =1.2 m, $\zeta_{\alpha z}$ =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια (βλέπε Σχήμα 4.9c,d); και μη αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη (ζ_{α} =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια (βλέπε Σχήμα 4.9e,f). Οι προκύπτουσες καμπύλες $M_{100}^{s-(h)}, mR, mR(C^*)$ και MR για τον τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II (βλέπε Σχήμα 4.9) ακολουθούν παρόμοια μορφή και δομή με εκείνες που λαμβάνονται για το δισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-I (βλέπε Σχήμα 4.8). Η σημαντική αύξηση του λόγου ${
m mR}$ που παρατηρήθηκε για το ${
m t> tp}$ (βλέπε Σ χήμα $4.8{
m f}$ και Σ χήμα $4.9{
m e,f}$)) αποδίδεται στην πολύ μικρή ποσότητα μάζας (~2%) που παραμένει στην υγρή φάση λόγω μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης, σε σύγκριση με τη μάζα που έχει εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα από την πηγή. Συνεπώς, για χρόνους $t > t_p$ μικρές απόλυτες διαφορές στη μάζα των αιωρουμένων κολλοειδών μέσα στους ετερογενείς υδροφορείς παράγουν σημαντικές μεταβολές στις αναλογίες mR.

Η συμπεριφορά του λόγου $MR = \langle M_{100}^s \rangle / M_{100}^{s-(h)}$ ως συνάρτηση του χρόνου για τρεις διαφορετικές τιμές του συντελεστή CV (CV = 50, 100 και 170%) απεικονίστηκε στο Σχήμα 4.10. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην υπόθεση ότι η προσκόλληση των ιών ήταν αντιστρέψιμη στον γεωχημικά ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I ($\zeta_{\alpha}=6$ m) με $t_p=2x10^3$ hr. Σημειώνεται εδώ ότι και οι τρεις καμπύλες του λόγου MR στο χρόνο, παρουσίασαν τιμές μεγαλύτερες της μονάδας (MR>1). Επίσης, οι τιμές MR εμφανίστηκαν να αυξάνονται με αύξηση του CV ή ισοδύναμα με την αύξηση της μεταβλητότητας του συντελεστή α . Σαφώς, η χωρική μεταβλητότητα του συντελεστή α ενίσχυσε την μεταφορά του κέντρου βάρους, της μάζας των ιών. Αυτά τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με την ενισχυμένη μεταφορά και εξάπλωση των μολυσματικών ουσιών σε πορώδη μέσα με χωρικά μεταβαλλόμενη επιβράδυνση (Chrysikopoulos et al., 1990a, 1992a,b).

Η συμπεριφορά του λόγου των δεύτερων κανονικοποιημένων χωρικών ροπών γύρω από το κέντρο της μάζας, $S_{ii}^2 \mathbf{R} = \langle S_{ii}^2 \rangle / S_{ii}^{2-(h)}$ (όπου ii=xx,yy,zz), ενός βακτηριοφάγου MS2 (ιού) που εκτελεί μεταφορά στο τρισδιάστατο ανισότροπο υδροφορέα Aquifer-II ως συνάρτηση του χρόνου απεικονίστηκε στο Σχήμα 4.11. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις: (α) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη (ζ_{α} =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη ($\zeta_{\alpha x}$ =0.24 m, $\zeta_{\alpha y}$ =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη ($\zeta_{\alpha z}$ =0.24 m, $\zeta_{\alpha y}$ =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια, και (c) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη (ζ_{α} =1.2 m) γεωχημική ετερογένεια. Σημειώνεται ότι για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν οι όροι, $S_{xx}^2 R$, $S_{yy}^2 R$, και $S_{zz}^2 R$ ήταν μεγαλύτεροι από την μονάδα καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης. Σαφώς, η χωρική μεταβλητότητα ενίσχυσε την εξάπλωση του αιωρούμενου πλουμίου των συγκεντρώσεων των ιών. Όλοι οι λόγοι $S_{ii}^2 R$ σε αρχικούς χρόνους παρουσίασαν μια αυξανόμενη κλίση, έφτασαν σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώθηκαν (πιο απότομα για χρόνους $t > t_p$ =300 hr). Για τις δύο



Σχήμα 4.9: Απεικονίζεται η χρόνο-ιστορία της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στη διαμήκη διεύθυνση του βακτηριοφάγου MS2 (ιός), $M_{100}^{s-(h)}$, και των λόγων mR, mR(C*), και MR στο τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II κάτω από γεωχημικά ομοιογενείς και ετερογενείς συνθήκες: (a, b) αντιστρέψιμης προσκόλλησης και ισότροπης ($\zeta_{\alpha} = 1.2 \text{ m}$) γεωχημικής ετερογένεια, (c,d) αντιστρέψιμης προσκόλλησης και ισότροπης ($\zeta_{\alpha x} = 0.24 \text{ m}$, $\zeta_{\alpha z} = 1.2 \text{ m}$) γεωχημικής ετερογένειας, (c,d) αντιστρέψιες, και (e,f) μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης και ισότροπης και ισότροπης γεωχημικής ετερογένειας ($\zeta_{\alpha} = 1.2 \text{ m}$). Εδώ, $t_p = 300 \text{ hr}$, $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 0\%$ για γεωχημική ομοιογένεια, και CV=170% για γεωχημική ετερογένεια.

πρώτες περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσχόλλησης ($CV{=}170\%$) η χρόνο-ιστορία των S_{ii}^2R σε όλους τις τρείς κατευθύνσεις (xx,yy,zz) ήταν περίπου ίδια τόσο για ισότροπη όσο και για ανισότροπη γεωχημική ετερογένεια, με $S^2_{xx}R>S^2_{yy}R\simeq S^2_{zz}R$. Ωστόσο, για την τρίτη περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια υπολογίστηκε ότι $S^2_{xx}R < S^2_{yy}R \simeq S^2_{zz}R.$ Η συμπεριφορά των λόγων του συντελεστή υδροδυναμιχής διασποράς, $D_{ii}R = \frac{\langle D_{ii} \rangle}{D_{ii}^{(h)}}$ (όπου ii=xx, yy, zz), ενός βαχτηριοφάγου MS2 (ιός) που εχτελεί μεταφορά στον τρισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-II ως συνάρτηση του χρόνου απειχονίστηχε στο Σχήμα 4.12 (για τις ίδιες περιπτώσεις που εξετάζονται χαι στο Σχήμα 4.11). Σημειώνεται ότι η χρόνο-ιστορία του λόγου D_{ii}R ακολούθησε παρόμοια μορφή με αυτή του λόγου $S_{ii}^2 R$, λόγω της επιβαλλόμενης σχέσης μεταξύ D_{ii} και S_{ii}^2 (βλέπε εξ. (4.34)). Επομένως, ο χωρικά μεταβαλλόμενος συντελεστής α συνέβαλε στην αυξημένη διασπορά των αιωρουμένων ιών. Επισημαίνεται εδώ ότι μόνο στην περίπτωση της μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης οι τιμές του λόγου $D_{ii}R$ είναι μικρότερες από την μονάδα σε ένα μικρό χρονικό διάστημα μετά από $t=350~{
m hr}$ (βλέπε Σχήμα 4.12c). Αυτό το μη αναμενόμενο αποτέλεσμα αποδίδεται στη χρήση της εξ. (4.34) για τον υπολογισμό του λόγου $D_{ii}R$. Η εξ. (4.34) αναπτύχθηκε από τον Aris (1956) για έναν συντηρητικό ιχνηθέτη. Επομένως, δεν είναι πλήρως εφαρμόσιμο σε περιπτώσεις μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης; όπου η μάζα του αιωρούμενου ιού μειώνεται σταδιαχά (βλέπε Σχήμα 4.12c), αν χαι είναι λιγότερο προβληματική για τους ιούς κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης (βλέπε Σχήμα 4.12a,b).



Σχήμα 4.10: Παρουσιάζεται η εξέλιξη του λόγου MR ως συνάρτηση του χρόνου, για μεταφορά του MS2 σε ισότροπο υδροφορέα Aquifer-I, για τρεις διαφορετικούς συντελεστές διακύμανσης ($CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 50\%$ (συμπαγής γραμμή), 100% (διακεκομμένη γραμμή), και 170% (γραμμή με τελείες)). Εδώ, $t_p = 2 \times 10^3$ hr.

Η επίδραση του μήχους συσχέτισης στην απόδοση συγχρούσεων, α, στην μεταφορά του MS2 στο δισδιάστατο, γεωχημικά ετερογενές υδροφορέα Aquifer-I απεικονίστηκε στο Σχήμα 4.13. Περιπτώσεις ανισότροπων (διαφορετικά ζ_{αx}, ζ_{αy}=6 m, βλέπε Σχήμα 4.13a-c), αλλά και ισότροπων (διαφορετικά $\zeta_{\alpha} = \zeta_{\alpha x} = \zeta_{\alpha y}$, βλέπε Σχήμα 4.13d-f) υδροφορέων λήφθηχαν υπόψη. Για την πρώτη περίπτωση οι λόγοι των mR και MR παρουσίασαν αρχικά μια αύξηση καθώς αυξανόταν το μήκος συσχέτισης και στην συνέχεια έφθασαν προοδευτικά σε σταθερή τιμή ή σε μηδενική κλίση (βλέπε Σχήμα 4.13a). Αντίθετα, οι λόγοι $mR(C^*)$ παρουσίασαν μια αρχική μείωση πριν φτάσουν σε μηδενική κλίση. Αυτό είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα επειδή για mR>1 περισσότερη μάζα ιού βρέθηκε στην υδατική φάση εντός του ετερογενούς από ότι εντός του ομογενούς υδροφορέα Aquifer-I, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη μάζα ιού προσχολλημένη επάνω στο στερεό πορώδες, στον ομογενή από ότι στον ετερογενή υδροφορέα Aquifer-I, και συνεπώς $mR(C^*) < 1$. Παρόμοια συμπεριφορά των mR και MR παρατηρήθηκε και για τους λόγους $S_{ii}^2 R$ (βλέπε Σχήμα 4.13b) και $D_{ii} R$ (βλέπε Σχήμα 4.13c). Για την περίπτωση του ισοτροπικού υδροφορέα Aquifer-I, οι λόγοι mR και MR παρουσίασαν μια αρχική αύξηση, έφτασαν σε μια μέγιστη τιμή και άρχισαν σταδιακά να μειώνονται πάλι και να πλησιάζουν την μονάδα (βλέπε Σ χήμα 4.13d). Ενώ οι λόγοι $mR(C^*)$ παρουσίασαν μια αρχική μείωση πριν πλησιάσουν τελικά την μονάδα (βλέπε Σχήμα 4.13d). Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά των mR και MR με τους λόγους $S_{ii}^2 R$ (βλέπε Σχήμα 4.13e) και $D_{ii} R$ (βλέπε Σχήμα 4.13f). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι λόγοι mR, MR, $mR(C^*)$, S_{ii}^2R και $D_{ii}R$ τόσο για τις ανισότροπες όσο και για τις ισοτροπικές περιπτώσεις παρουσίασαν πολύ διαφορετική συμπεριφορά σε μεγάλες τιμές του μήκους συσχετίσεως. Οι λόγοι προσέγγισαν την μονάδα μόνο στην ισότροπη περίπτωση, επειδή χαθώς ο συντελεστής $\zeta_{lpha} o \infty$ η



Σχήμα 4.11: Χρονική εξέλιξη των λόγων $S_{ii}^2 R$ για την μεταφορά του MS2 στον υδροφορέα Aquifer-II, υποθέτοντας: (a) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη γεωχημική ετερογένεια και (c) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια και (c) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια. Εδώ, t_p =300 hr, CV= $\sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha}$ =0% για γεωχημική ομοιογένεια και CV = 170% για γεωχημική ετερογένεια.

μεταβλητότητα της κανονικά κατανεμημένης απόδοσης συγκρούσεων στον υδροφορέα Aquifer-I έγινε πολύ χαμηλή (ουσιαστικά ο υδροφορέας έγινε γεωχημικά ομοιογενής, βλέπε συνάρτηση συνδιακύμανσης εξ. (4.27)); Ωστόσο, αυτό δεν συνέβη για την περίπτωση του ανισότροπου υδροφορέα, διότι καθώς $\zeta_{\alpha x} \to \infty$ η τιμή του όρου $\zeta_{\alpha y}$ παρέμεινε σταθερή (βλέπε συνάρτηση της συνδιακύμανσης εξ. (4.25)).



Σχήμα 4.12: Χρονική εξέλιξη των λόγων $D_{ii}R$ για την μεταφορά του MS2 στον υδροφορέα Aquifer-II, υποθέτοντας: (a) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια, (b) αντιστρέψιμη προσκόλληση με ανισότροπη γεωχημική ετερογένεια και (c) μη αντιστρέψιμη προσκόλληση με ισότροπη γεωχημική ετερογένεια και $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 0\%$ για γεωχημική ομοιογένεια και CV = 170% για γεωχημική ετερογένεια.

Με σχοπό να τονιστεί αχόμα περισσότερο η σημασία της σωστής επιλογής του αριθμού των τυχαίων πεδίων του συντελεστή α , για την ορθή εχτίμηση ενός μέσου όρου του συνόλου, απειχονίζεται στο Σχήμα Σχήμα 4.14 η χρόνο-ιστορία του λόγου MR που αντιστοιχεί στη μεταφορά του MS2 σε γεωχημιχά ετερογενές χαι ανισότροπο ($\zeta_{\alpha x}$ =15 m, $\zeta_{\alpha y}$ =6 m) υδροφορέα Aquifer-I, χρησιμοποιώντας πέντε



Σχήμα 4.13: Παρουσιάζεται η συμπεριφορά των λόγων mR, mR(C*), MR, $S_{ii}^2 R$, και $D_{ii} R$ για την μεταφορά του MS2 στον δισδιάστατο υδροφορέα Aquifer-I ως συνάρτηση: (a-c) του μήκους συσχέτισης $\zeta_{\alpha x}$ του ανισότροπου συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων για $\zeta_{\alpha y}=6$ m, και (d-f) του μήκους συσχέτισης ζ_{α} του ισότροπου συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων. Διακοπτόμενοι x-άξονες χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτόχρονη και ακριβή παρουσίαση των μικρών και μεγάλων κλιμάκων (μηκών) συσχετισμού. Εδώ $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 50\%$, και $t_p > t = 600$ hr.

διαφορετικούς αριθμούς υλοποιήσεων, q, (τυχαίων πεδίων) του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή α (q=80, 320, 1280, 5120, 10000). Τα αποτελέσματα για q = 5120 και q = 10000 είναι πολύ όμοια, υποδηλώνοντας ότι υπάρχει σύγκλιση σε μεγάλο q. Επιπλέον παρατηρούνται εδώ οι σημαντικές διαφορές των καμπυλών για q = 80 και q = 320. Αξίζει να σημειωθεί ότι με βάση τα κριτήρια τερματισμού Ι και II (ανισότητα Chebyshev εξ. (4.39)), ένας αποδεκτός αριθμός υλοποιήσεων που απαιτούνται για την εκτίμηση του λόγου MR θα πρέπει να είναι στην περιοχή 1280 <q <5120. Επομένως, η χρήση ενός τυχαία επιλεγμένου αριθμού τυχαίων πεδίων για την εκτίμηση του συνόλου μιας στοχαστικής μεταβλητής μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα.



Σχήμα 4.14: Παρουσιάζεται η εξέλιξη του λόγου MR στο χρόνο, για διαφορετικό αριθμό τυχαίων πεδίων που χρησιμοποιήθηκαν, στο δισδιάστατο ανισότροπο υδροφορέα Aquifer-I. Εδώ $CV = \sigma_{\alpha}/\mu_{\alpha} = 50\%$, $\zeta_{\alpha x} = 15$ m, $\zeta_{\alpha y} = 6$ m, και $t_p = 2000$ hr.

4.8 Σύνοψη

Η επίδραση του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή προσκόλλησης κατά την διάρκεια μεταφοράς βιοχολλοειδών σε γεωχημιχά ετερογενή χαι ομογενή, χορεσμένα πορώδη μέσα διερευνήθηχε σε αυτήν την εργασία. Ένα αριθμητικό μοντέλο μεταφοράς αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι η απόδοση συγκρούσεων των βιοκολλοειδών θα μπορούσε να περιγραφεί από ένα γκαουσσιανό ή κανονικά κατανεμημένο τυχαίο πεδίο. Η ανάγκη για προσεκτική επιλογή του σωστού αριθμού υλοποιήσεων τυχαίων πεδίων για την εκτίμηση του μέσου όρου του συνόλου μιας στοχαστικής μεταβλητής υπογραμμίσθηκε. Τα αποτελέσματα από τις πολυάριθμες προσομοιώσεις που διεξήχθησαν σε δισδιάστατα και τρισδιάστατα πορώδη μέσα έδειξαν ότι η μεταφορά και η διασπορά ενός αιωρούμενου βιοκολλοειδούς πλουμίου ενισχύθηκε σημαντικά σε αρχικούς χρόνους με την αύξηση της μεταβλητότητας και του μήκους συσχέτισης, του συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων, α. Η ενισχυμένη αυτή μεταφορά αποδείχθηκε ότι σταδιακά μειώνεται σε μεγαλύτερους χρόνους χαθώς το πλούμιο των συγχεντρώσεων των βιοχολλοειδών έχει αφομοιώσει την γεωχημική ετερογένεια εντός του πορώδους σχηματισμού. Επιπλέον μεταφορά και διασπορά βιοχολλοειδών παρατηρήθηχε να είναι ενισχυμένη χαι στις τρείς διαστάσεις. Κάτω από ορισμένες συνθήχες, η αντιστρέψιμη προσχόλληση θα μπορούσε να χαλύψει τις συνέπειες της γεωχημιχής ετερογένειας. Σε αντίθεση με προηγούμενες παρόμοιες μελέτες στην μια διάσταση, η τρισδιάστατη ανάλυση που παρουσιάστηκε εδώ διερεύνησε τις επιπτώσεις της γεωχημικής ετερογένειας λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους όπως είναι ο χρόνος, το μήχος συσχέτισης, οι χρονιχές ροπές και η φαινόμενη διασπορά. Τα ευρήματα της παρούσας μελέτης υποδηλώνουν ότι για αχριβείς προβλέψεις μεταφοράς βιοχολλοειδών σε πορώδη μέσα δεν πρέπει να αγνοείται η χημιχή ετερογένεια του υδροφόρου ορίζοντα. Τέλος τα χυριότερα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δεν θα άλλαζαν ουσιαστικά αν γινόταν χρήση μιας διαφορετικής συνάρτησης συνδιασποράς της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων.

Παράμετρος	Τιμή (μονάδες)	Βιβλιογραφική αναφορά
$\overline{U_x}$	$2~({ m cm/hr})$	Chrysikopoulos et al. (2012)
$\mu_{r_{b-b*}}$	$0.119~(1/{ m hr})$	εξ. (4.12)
$\mu_{r_{b,r_{b,r_{b,r_{b,r_{b,r_{b,r_{b,r_{$	$0.03~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)
λ_b	$0~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
λ_b^*	$0~(1/{ m hr})$	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
ขั	0.42 (-)	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
ζ_{lpha}	$0.2 \times L_x \text{ (cm)}$	_
t_p	300, 2000, 8000, 13000 (hr)	_
A_{123}	$9.72 \times 10^{-10} \; (\mathrm{kg} \; cm^2/hr^2)$	Murray and Parks (1978)
k_B	1.78×10 -12 (kg $cm^2/(hr^2K)$)	-
d_b	$2.5{ imes}10^{-6}({ m cm})$	Chrysikopoulos and Syngouna (2012)
d_c	$0.06 ({\rm cm})$	-
$ ho_b$	$1.42{ imes}10^{-3}~(kg/cm^3)$	Walshe et al. (2010)
$ ho_s$	$1.61{ imes}10^{-3}~(kg/cm^3)$	-
$ ho_w$	$9.997 \times 10^{-4} \ (kg/cm^3)$	-
μ_w	$3.2{ imes}10^{-2}~({ m kg/(cm~hr)})$	-
Т	298 (K)	-
μ_{lpha}	0.0048 (-)	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
CV	50~(%)	Flynn et al. (2004)
g	$1.271 \times 10^{10} \ (cm/hr^2)$	_
	Δισδιάστατη μ	εταφορά
$\overline{D_x}$	$30 \ (cm^2/hr)$	_
D_y	$12 \ (cm^2/hr)$	_
D_z	_	_
$L_x \times L_y$	$30 (m) \times 15 (m)$	_
n_x, n_y	401,131	_
Δt	3.5 (hr)	_
	Τρισδιάστατη μ	ιεταφορά
$\overline{D_x}$	$20 \ (cm^2/hr)$	_
D_y	$6 (cm^2/hr)$	_
D_z	$6 (cm^2/hr)$	_
$L_x \times L_y \times L_z$	$6 \text{ (m)} \times 3 \text{ (m)} \times 3 \text{ (m)}$	_
n_x, n_y, n_z	101, 31, 31	_
Δt	2.5 (hr)	_

Πίνακας 4.1: Παράμετροι μοντέλου μεταφοράς εντός ετερογενούς υδροφορέα.

4.9 Λίστα συμβόλων

4.9.1 Αγγλικά σύμβολα

A_{123}	Σταθερά Hamaker, ML^2/t^2 .
A_s	Παράμετρος που εξαρτάται από το πορώδες, (–).
A	Τανυστής διασποράς, οριζόμενος στην εξίσωση εξ. (4.36).
C_b	συγκέντρωση αιωρουμένων βιοκολλοειδών, $M_b/L^3.$
C_b^*	συγκέντρωση κολλοειδών προσκολλημένων πάνω στο στερεό πορώδες, $M_b/M_s.$
Cov_{α}	συνάρτηση συνδιαχύμανσης, που ορίζεται στην εξ. (4.25).
CV	συντελεστής σχετικής τυπικής απόκλισης, (–).
d_c	διάμετρος συλλέκτη, L.
d_b	διάμετρος βιοχολλοειδών σωματιδίων, L.
D_f	συντελεστής διάχυσης, $L^2/t.$
D_x	διαμήχης υδροδυναμιχός συντελεστής διασποράς, $L^2/t.$
D_y	πλευρικός συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, $L^2/t.$
D_z	κατακόρυφος υδροδυναμικός συντελεστής διασποράς, $L^2/t.$
D	υδροδυναμικός τανυστής διασποράς, που ορίζεται στην εξίσωση εξ. (4.35).
$D_{ii}R$	λόγος $\langle D_{ii} angle$ ως προς $D_{ii}^{(h)}$, (–).
$\langle D_{ii}\rangle$	μέσος όρος συνόλου (ensemble mean), του συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς (i=x,y,z), $L^2/t.$
$D_{ii}^{(h)}$	υδροδυναμικός συντελεστής διασποράς του γεωχημικά ομογενούς υδροφόρου ορίζοντα (i=x,y,z), L^2/t .
$E(\alpha)$	αναμενόμενη τιμή του $lpha$, αντιστοιχεί στην μέση τιμή της τυχαία αχολουθίας (–).
$F(C_b^*)$	συνάρτηση δυναμικής επιβράδυνσης (dynamic blocking function), (-).
F_b	γενική μορφή της πηγής βιοκολλοειδών, που ορίζεται στην εξ. (4.3), M_b/L^3t .
F_v	γενική μορφή της πηγής ιών, $M_v/L^3 t.$
g	επιτάχυνση της βαρύτητας, $L/t^2.$

G	συνάρτηση απελευθέρωσης μάζας, M_b/t (σημειακή πηγή) και M_b/L^3t (τρισδιάστατη πηγή).
H(t)	συνάρτηση Heaviside ή βηματική συνάρτηση $(H(t < 0) = 0, H(t \ge 0) = 1),$ (–).
I	μοναδιαίος πίναχας.
k	θετικός πραγματικός αριθμός που χρησιμοποιείται στην ανισότητα Chebyshev εξ. (4.39). (–).
\hat{v}_B	Σταθερά Boltzman, $ML^2/(t^2T)$.
r _	μήκος, L.
\mathbb{L}_x	μήκος πορώδους μέσου, L.
'y	πλάτος του πορώδους μέσου, L.
z	ύψος πορώδους μέσου, L.
n_n^t	απόλυτη χρονική ροπή n τάξης (n=0,1,2,), $t^{n+1}M_b/L^3$
n^s_{ijk}	τρισδιάστατες απόλυτες χωρικές ροπές τάξης i $+j+k$ (i,j,k $=0,1,2,$), M_bL^{i+j+k} .
$n_{000}^{s-(h)}$	μηδενική απόλυτη χωρική ροπή για τον γεωχημικά ομογενή υδροφόρο ορίζοντα, $M_b.$
$\langle m_{000}^s \rangle$	μέσος όρος του συνόλου, της μηδενικής απόλυτης χωρικής, $M_b.$
$n_{000}^{s-(h)}(C^*)$	μηδενική απόλυτη χωρική ροπή βιοκολλοειδών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες, του γεωχημικά ομοιογενούς υδροφόρου ορίζοντα, $M_b/M_s.$
$m_{000}(C^*)\rangle$	μέσος όρος του συνόλου, της μηδενιχής απόλυτης χωριχής ροπής βιοχολλοειδών προσχολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες, $M_b/M_s.$
nR	λόγος του όρου $\langle m^s_{000} \rangle$ προς $m^{s-(h)}_{000}$ (ο υπολογισμός των μαζών βασίζεται στις συγχεντρώσεις), (–).
$mR(C^*)$	λόγος του όρου $\langle m^s_{000} \rangle$ προς $m^{s-(h)}_{000}$ (ο υπολογισμός των μαζών βασίζεται στις συγχεντρώσεις), (–).
M_b	μάζα βιοχολλοειδών, M_b .
M_s	μάζα του στερεού πορώδους, M _s .
M_v	μάζα ιών, $M_v.$
M_w	μάζα νερού, M_w .
M_{mr}	ρυθμός απελευθέρωσης μάζας, M_b/t (σημειαχή πηγή), και $M_b/L^3\cdot { m t}$ (τρισδιάστατη πηγή).

M_n^t	κανονικοποιημένη χρονική ροπή n τάξης $({ m n}{>}0),t^n.$
M^s_{ijk}	τρισδιάστατες κανονικοποιημένες χωρικές ροπές, τάξεως $\mathrm{i+j+k}~(\mathrm{i,j,k=1,2,}),$ $L^{i+j+k}.$
$M^{s-(h)}_{ijk}$	αντιπροσωπεύει τον όρο M^s_{ijk} για τον γεωχημικά ομογενή υδροφόρο ορίζοντα, $L^{i+j+k}.$
$\langle \boldsymbol{M}_{ijk}^s\rangle$	μέσος όρος συνόλου (ensemble mean) του M^s_{ijk}, L^{i+j+k} .
$\langle M^s_{ijk} \rangle_q$	μέσος όρος συνόλου (ensemble mean) του M^s_{ijk} για ένα αριθμό q επαναλήψεων (υλοποιήσεων τυχαίων πεδίων), L^{i+j+k} .
MR	λόγος που ορίζεται στην εξ. (4.43), (-).
n	τάξη της χωρικής ή χρονικής ροπής, (–).
n_i	αριθμός κελιών διακριτοποίησης στην i-διεύθυνση (i=x,y,z), (-).
N_A	αριθμός έλξης, (-).
N_g	αριθμός βαρύτητας, (-).
N_{pe}	αριθμός Peclet, (-).
N_R	αριθμός σχετικού μεγέθους, (–).
N_{vdw}	αριθμός van der Waals, (–).
q	αριθμός τυχαίων πεδίων (ή υλοποιήσεων) που χρησιμοποιήθηκαν, (–).
$m{r}_lpha$	διάνυσμα του οποίου το μέγεθος είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ δύο σημείων στο χώρο.
$\pmb{r}_{lpha i}$	απόσταση διαχωρισμού μεταξύ δύο σημείων στο χώρο στην i-κατεύθυνση (i=x,y,z), L.
r_{b-b^*}	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης βιοκολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, $1/t.$
r_{b^*-b}	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης βιοκολλοειδών από το στερεό πορώδες, $1/{ m t.}$
$oldsymbol{S}^2$	τανυστής χωρικής συνδιακύμανσης, που ορίζεται στην εξ. (4.32).
S_{ij}^2	όροι του τανυστή χωρικής συνδιασποράς (i,j=x,y,z), L^2 .
$\left\langle S_{ij}^{2}\right\rangle$	μέσος όρος του συνόλου, του τανυστή χωρικής συνδιακύμανσης (i,j=x,y,z), L^2 .
$S_{ij}^{2-(h)}$	όροι του τανυστή χωρικής συνδιασποράς για τον γεωχημικά ομογενή υδροφόρο ορίζοντα (i,j=x,y,z), $L^2.$
$S_{ii}^2 R$	λόγος $\left< S_{ii}^2 \right>$ προς $S_{ii}^{2-(h)},$ (-).
t	χρόνος, t.

Κεφάλ 108	λαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.
t_p	χρόνος κατά τον οποίο η πηγή είναι ενεργή, t.
T	θερμοκρασία, Kelvin.
U_x	ενδοπορώδης ταχύτητα στην x-διεύθυνση, ${ m L/t.}$
$ oldsymbol{U} $	μέγεθος του διανύσματος της ενδοπορώδης ταχύτητας, (–).
W	χαρακτηρίζει τη γεωμετρία της πηγής, $1/L^3$ (σημειακή πηγή), (-) (τρισδιάστατη πηγή).
x	χαρτεσιανή συντεταγμένη στη διαμήχη χατεύθυνση, L.
x_i	καρτεσιανή συντεταγμένη κατά τη διαμήκη κατεύθυνση, ενός τυχαίου σημείου i=1,2, ${ m L}.$
x_0	καρτεσιανή συντεταγμένη κατά τη διαμήκη κατεύθυνση μιας σημειακής πηγής, L.
y	καρτεσιανή συντεταγμένη στην πλευρική κατεύθυνση, L.
y_i	καρτεσιανή συντεταγμένη στην πλευρική κατεύθυνση, ενός τυχαίου σημείου i=1,2, ${ m L}.$
y_0	χαρτεσιανή συντεταγμένη στην πλευρική κατεύθυνση μιας σημειακής πηγής, L.
z	καρτεσιανή συντεταγμένη στην κατακόρυφη κατεύθυνση, L.
z_i	καρτεσιανή συντεταγμένη στην κατακόρυφη κατεύθυνση, ενός τυχαίου σημείου ${ m i=1,2,\ L.}$
z_0	καρτεσιανή συντεταγμένη στην κατακόρυφη κατεύθυνση μιας σημειακής πηγής, L.

4.9.2 Ελληνικά σύμβολα

α	συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων, (-)
$\epsilon_{ heta}$	παράμετρος εξαρτώμενη από το πορώδες, που ορίζεται στην εξ. (4.17).
δ	τροποποιημένη συνάρτηση Dirac delta, 1/L.
Δt	χρονικό βήμα διακριτοποίησης, t.
ζ_{lpha}	κλίμακα μήκους συσχέτισης ανεξάρτητο από την κατεύθυνση, L.
$\zeta_{lpha i}$	κλίμακα μήκους συσχέτισης στην κατεύθυνση i (i=x,y,z), L.
η	συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέχτη, (–).
η_0	συνολικός συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη υπό ευνοϊκές συνθήκες προ- σκόλλησης, (–).

- hetaπορώδες, $(L^3$ χενών)/ $(L^3$ συμπαγών).
- λ_b ρυθμός αποδόμησης βιοχολλοειδών που αιωρούνται στην υγρή φάση, 1/t.
- λ_b^* ρυθμός αποδόμησης βιοκολλοειδών προσκολλημένων επάνω στο στερεό πορώδες, $1/{\rm t.}$
- μ μέση τιμή μιας γενιχής κατανομής, (–).
- μ_{α} μέση τιμή της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων, α , (-).
- $\mu_{r_{b-b^*}}$ μέσος όρος του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή ρυθμού προσκόλλησης βιοκολλοειδών επάνω στο στερεό πορώδες, 1/t.
- $\mu_{r_{b^*-b}}$ μέσος
όρος του χωρικά μεταβαλλόμενου συντελεστή ρυθμού αποκόλλησης βιοκολλο
ειδών από τό στερεό πορώδες, 1/t.
- μ_w δυναμικό ιξώδες του νερού, M/(Lt).
- (μ_M)_q μέσος όρος δείγματος (μεγέθους q) της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στην κατεύθυνση x, L.
- μ_M μέσος όρος συνόλου της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στην x-κατεύθυνση,
 L.
- $ρ_s$ πυχνότητα του στερεού πορώδους, M_s/L^3 .
- ho_w πυχνότητα νερού, M/L^3
- σ τυπική απόκλιση μιας γενικής κατανομής, (-).
- σ_{α} τυπική απόκλιση της απόδοσης συγκρούσεων βιοκολλοειδών, α , (-).
- σ_{α}^{2} διασπορά της απόδοσης συγκρούσεων βιοκολλοειδών α , (-).
- $(\sigma_{\alpha}^2)_q$ διαχύμανση δείγματος της πρώτης χανονιχοποιημένης χωριχής ροπής στην χατεύθυνση x, ενός δείγματος μεγέθους q, L^2 .
- σ_M^2 διαχύμανση της πρώτης κανονικοποιημένης χωρικής ροπής στην x-κατεύθυνση, L^2 .
- ϕ σταθερά φίλτρου, 1/L

Βιβλιογραφία

- Abdel-Salam, A. and Chrysikopoulos, C. V. (1994). Analytical solutions for one-dimensional colloid transport in saturated fractures. *Advances in Water Resources*, 17(5):283–296.
- Aris, R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. In *Proceedings* of the Royal Society of London A: mathematical, physical and engineering sciences, volume 235, pages 67–77. The Royal Society.
- Aris, R. (1960). On the Dispersion of a Solute in Pulsating Flow Through a Tube. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 259(1298):370–376.
- Bales, R. C., Hinkle, S. R., Kroeger, T. W., Stocking, K., and Gerba, C. P. (1991). Bacteriophage Adsorption during Transport through Porous Media: Chemical Perturbations and Reversibility. *Environmental Science and Technology*, 25(12):2088–2095.
- Ballio, F. and Guadagnini, A. (2004). Convergence assessment of numerical Monte Carlo simulations in groundwater hydrology. *Water Resources Research*, 40(4).
- Bao, W. M. J., Vogler, E. T., and Chrysikopoulos, C. V. (2004). Nonaqueous liquid pool dissolution in three-dimensional heterogeneous subsurface formations. *Environmental Geology*, 43:10.
- Bear, J. (1972). Dynamics of Fluids in Porous Media. Soil Science, 120(2):162–163.
- Bekhit, H. M. and Hassan, A. E. (2005). Stochastic modeling of colloid-contaminant transport in physically and geochemically heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 41(2):1–18.
- Bosma, W. J. P. and van der Zee, S. E. (1993). Transport of reacting solute in a one dimensional, chemically heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, 29(1):117–131.
- Chrysikopoulos, C., Kitanidis, P., and Roberts, P. (1990a). Analysis of one-dimensional solute transport through porous media with spatially variable retardation factor. *Water Resources Research*, 26(3):437–446.
- Chrysikopoulos, C. V. and Abdel-Salam, A. (1997). Modeling colloid transport and deposition in saturated fractures. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 121(2-3):189–202.
- Chrysikopoulos, C. V., Kitanidis, P. K., and Roberts, P. V. (1992a). Generalized Taylor-Aris moment analysis of the transport of sorbing solutes through porous media with spatially-periodic retardation factor. *Transport in Porous Media*, 7(2):163–185.
- Chrysikopoulos, C. V., Kitanidis, P. K., and Roberts, P. V. (1992b). Macrodispersion of sorbing solutes in heterogeneous porous formations with spatially periodic retardation factor and velocity field. *Water Resources Research*, 28(6):1517–1529.

- Chrysikopoulos, C. V., Roberts, P. V., and Kitanidis, P. K. (1990b). One-dimensional solute transport in porous media with partial well-to-well recirculation: Application to field experiments. *Water Resources Research*, 26(6):1189–1195.
- Chrysikopoulos, C. V. and Sim, Y. (1996). One-dimensional virus transport in homogeneous porous media with time- dependent distribution coefficient. *Journal of Hydrology*, 185(1-4):199–219.
- Chrysikopoulos, C. V. and Syngouna, V. I. (2012). Attachment of bacteriophages MS2 and Φ X174 onto kaolinite and montmorillonite: Extended-DLVO interactions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92:74–83.
- Chrysikopoulos, C. V., Syngouna, V. I., Vasiliadou, I. A., and Katzourakis, V. E. (2012). Transport of Pseudomonas putida in a 3-D Bench Scale Experimental Aquifer. *Transport in Porous Media*, 94(3):617–642.
- DeBorde, D. C., Woessner, W. W., Kiley, Q. T., and Ball, P. (1999). Rapid transport of viruses in a floodplain aquifer. *Water Research*, 33(10):2229–2238.
- Flynn, R. M., Rossi, P., and Hunkeler, D. (2004). Investigation of virus attenuation mechanisms in a fluvioglacial sand using column experiments. In *FEMS Microbiology Ecology*, volume 49, pages 83–95.
- Freyberg, D. L. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer:
 2. Spatial moments and the advection and dispersion of nonreactive tracers. Water Resources Research, 22(13):2031-2046.
- Fujita, Y., Ding, W.-H., and Reinhard, M. (1996). Identification of wastewater dissolved organic carbon characteristics in reclaimed wastewater and recharged groundwater. *Water Environment Research*, 68(5):867–876.
- Gao, G., Fu, B., Zhan, H., and Ma, Y. (2013). Contaminant transport in soil with depth-dependent reaction coefficients and time-dependent boundary conditions. *Water Research*, 47(7):2507–2522.
- Garabedian, S. P. (1987). Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- Gerba, C. P. (1984). Applied and Theoretical Aspects of Virus Adsorption to Surfaces. *Advances* in Applied Microbiology, 30(C):133–168.
- Goltz, M. N. and Roberts, P. V. (1987). Using the method of moments to analyze three-dimensional diffusion-limited solute transport from temporal and spatial perspectives. *Water Resources Research*, 23(8):1575–1585.
- Huysmans, M. and Dassargues, A. (2006). Stochastic analysis of the effect of spatial variability of diffusion parameters on radionuclide transport in a low permeability clay layer. *Hydrogeology Journal*, 14(7):1094–1106.

Κεφάλαιο 4. Επίδραση της χωρικά μεταβαλλόμενης απόδοσης συγκρούσεων 112 στην μεταφορά βιοκολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενή πορώδη μέσα.

- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., and Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water research*, 36(4):859– 870.
- James, S. C. and Chrysikopoulos, C. V. (2011). Monodisperse and polydisperse colloid transport in water-saturated fractures with various orientations: Gravity effects. Advances in Water Resources, 34(10):1249–1255.
- Katzourakis, V. E. and Chrysikopoulos, C. V. (2014). Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: Application to experimental data. Advances in Water Resources, 68:62–73.
- Kinoshita, T., Bales, R. C., Maguire, K. M., and Gerba, C. P. (1993). Effect of pH on bacteriophage transport through sandy soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14(1):55–70.
- Loveland, J. P., Bhattacharjee, S., Ryan, J. N., and Elimelech, M. (2003). Colloid transport in a geochemically heterogeneous porous medium: Aquifer tank experiment and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 65(3-4):161–182.
- Ma, H., Allen, H. E., and Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. Water Research, 35(4):985–996.
- Maghrebi, M., Jankovic, I., Fiori, A., and Dagan, G. (2013). Effective retardation factor for transport of reactive solutes in highly heterogeneous porous formations. *Water Resources Research*, 49(12):8600–8604.
- Murray, J. and Parks, G. (Washington, DC, 1978). Particulates in water: characterization, fate, effects and removal. in: Kavanaugh, m.c., leckie, j.o. (eds.), adv. chem. ser., 189. *American Chemical Society*.
- Papoulis, A. (2002). *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*. McGraw–Hill, 4th ed. edition.
- Pieper, A. P., Ryan, J. N., Harvey, R. W., Amy, G. L., Illangasekare, T. H., and Metge, D. W. (1997). Transport and recovery of bacteriophage PRD1 in a sand and gravel aquifer: Effect of sewage-derived organic matter. *Environmental Science and Technology*, 31(4):1163–1170.
- Rajagopalan, R. and Tien, C. (1976). Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal*, 22(3):523–533.
- Redman, J. A., Grant, S. B., Olson, T. M., Hardy, M. E., and Estes, M. K. (1997). Filtration of recombinant norwalk virus particles and bacteriophage MS2 in quartz sand: Importance of electrostatic interactions. *Environmental Science and Technology*, 31(12):3378–3383.
- Ryan, J. N. and Elimelech, M. (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. In Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, volume 107, pages 1–56.

- Ryan, J. N., Elimelech, M., Ard, R. A., Harvey, R. W., and Johnson, P. R. (1999). Bacteriophage PRD1 and silica colloid transport and recovery in an iron oxide-coated sand aquifer. *Environmental Science and Technology*, 33(1):63–73.
- Saiers, E., Hornberger, G. M., and Harvey, C. (1994). Colloidal silica transport through structured, heterogeneous porous media. *Journal of Hydrology*, 163(3-4):271–288.
- Schenk, O. and Gartner, K. (2004). Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO. In *Future Generation Computer Systems*, volume 20, pages 475–487.
- Schijven, J. F., Medema, G., Vogelaar, A. J., and Hassanizadeh, S. M. (2000). Removal of microorganisms by deep well injection. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44(3-4):301–327.
- Schmidt, V. (2015). Stochastic geometry, spatial statistics and random fields models and algorithms. Springer.
- Shamir, U. Y. and Harleman, D. R. F. (1967). Numerical solutions for dispersion in porous mediums. Water Resources Research, 3(2):557–581.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. (1998). Three-dimensional analytical models for virus transport in saturated porous media. *Transport in Porous Media*, 30(1):87–112.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1995). Analytical Models for One-Dimensional Virus Transport in Saturated Porous Media. Water Resources Research, 31(5):1429–1437.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1999). Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources*, 22(5):507–519.
- Singha, K. and Gorelick, S. M. (2005). Saline tracer visualized with three-dimensional electrical resistivity tomography: Field-scale spatial moment analysis. *Water Resources Research*, 41(5):1–17.
- Sun, N., Elimelech, M., Sun, N. Z., and Ryan, J. N. (2001). A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 49(3-4):173–199.
- Syngouna, V. and Chrysikopoulos, C. (2011). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *Journal of Contaminant Hydrolodgy*.
- Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004). Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science* and Technology, 38(2):529–536.
- Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2005). Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir*, 21(3):841–852.

- Valocchi, A. J. (1989). Spatial moment analysis of the transport of kinetically adsorbing solutes through stratified aquifers. *Water Resources Research*, 25(2):273–279.
- Vasiliadou, I. A. and Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, 47(2).
- Walshe, G. E., Pang, L., Flury, M., Close, M. E., and Flintoft, M. (2010). Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. *Water Research*, 44(4):1255–1269.
- Yao, K.-m., Habibian, M. T., and O'Melia, C. R. (1971). Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. *Environmental Science & Technology*, 5(11):1105–1112.
- Yuan, B., Pham, M., and Nguyen, T. H. (2008). Deposition kinetics of bacteriophage MS2 on a silica surface coated with natural organic matter in a radial stagnation point flow cell. *Environmental Science and Technology*, 42(20):7628–7633.

κεφαλαίο 5

Μεταφορά νανοσωματιδίων

5.1 Περίληψη

Ένα νέο μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε για να περιγράψει τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε κορεσμένα (με νερό), ομοιογενή πορώδη μέσα στα οποία υπάρχει αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή. Το μοντέλο αντιπροσωπεύει την ταυτόχρονη μεταφορά και συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, τα οποία μπορούν να βρεθούν αιωρούμενα στην υδατική φάση ή προσχολλημένα με αντιστρέψιμο ή/χαι μη αναστρέψιμο τρόπο επάνω στο στερεό πορώδες. Η θεωρία DLVO χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν υπόψη οι πιθανές απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συσσωματωμάτων επιτρέποντας την προσομοίωση τόσο της περιορισμένης συσσωμάτωσης αντιδράσεως (Reaction Limited Aggregation, RCLA) όσο και της περιορισμένης συσσωμάτωσης διάχυσης (Diffusion Limited Aggregation, DLA). Οι συζευγμένες μερικές διαφορικές εξισώσεις που προέχυψαν, επιλύθηχαν αρχικά χρησιμοποιώντας ειδικές μεθόδους διαχωρισμού τελεστών, οι οποίες αποσύνδεσαν την μεταφορά και την συσσωμάτωση σε ξεχωριστές φυσικές διεργασίες. Στη συνέχεια, ο χάθε τελεστής αντιμετωπίστηκε μεμονωμένα με τη σωστή χρήση είτε πεπερασμένων διαφορών είτε εξειδιχευμένων επιλυτών συνήθων διαφοριχών εξισώσεων. Τέλος, πραγματοποιήθηχαν προσομοιώσεις μοντέλων και εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα σχετιχά με την χατανομή συγχεντρώσεων σωματιδίων σε διάφορα σημεία του χώρου και του χρόνου.

5.2 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιάσει έντονα στη νανοτεχνολογία, έναν από τους πλέον ελπιδοφόρους αναδυόμενους κλάδους της βιομηχανίας, που βρίσκει εφαρμογή στην υγειονομική περίθαλψη, την ιατρική, τη μοριακή βιολογία, τη φυσική των ημιαγωγών, τη γεωργία κλπ. Η νανοτεχνολογία επιτρέπει στους μηχανιχούς να χειρίζονται και να επαναπροσδιορίζουν τις ιδιότητες των υλικών σε μοριακό επίπεδο, ελέγχοντας το μέγεθός τους το οποίο συχνά κυμαίνεται από 1 έως 100 nm (Bonnemann and Richards, 2001; Solovitch et al., 2010). Ωστόσο, παρά τα σημαντικά οφέλη τους, ορισμένα από αυτά, όπως τα νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων, θεωρούνται τοξικά. Πρόσφατα το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) ταξινομήθηκε ως ένα από τα δυνητικά καρκινογόνα υλικά (Black, 2006). Το σημείο εισόδου των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον μπορεί να είναι απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές ή οικιακές πηγές και στη συνέχεια υφίστανται επεξεργασία από αναποτελεσματικές και μη εξειδικευμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Benn and Westerhoff, 2008; Brar et al., 2010; Gottschalk et al., 2009; Mueller and Nowack, 2008). Ομοίως η τυχαία απελευθέρωση ή η ακατάλληλη διάθεση χρησιμοποιημένων ή μη χρησιμοποιημένων νανοϋλικών μπορεί να συμβάλει στην περαιτέρω ρύπανση χερσαίων και υδάτινων πόρων (Brar et al., 2010; Köhler and Som, 2008; Nowack and Bucheli, 2007; Wiesner et al., 2006). Η μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα και οι μηχανισμοί που την συνοδεύουν έχουν μεγάλη σημασία για τους περιβαλλοντιχούς μηχανιχούς. Η σωστή περιγραφή τέτοιων διαδιχασιών μπορεί να προβλέψει την εισαγωγή νανοσωματιδίων σε υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες και να διευκολύνει την αποτελεσματική αποκατάστασή τους. Η κινητικότητα των νανοσωματιδίων σε υπόγειους σχηματισμούς επηρεάζεται έντονα πολλούς παράγοντες όπως: το μέγεθος των πόρων, το pH, η ιοντική ισχύς, το σθένος των ιόντων, η παρουσία χουμικών οξέων και η παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης (Domingos et al., 2009; Fang et al., 2009; Guzman et al., 2006; Heidmann, 2013; Jaisi et al., 2008; Phenrat et al., 2009; Sung et al., 2009; Zhang et al., 2009). $\Sigma \cup$ νεπώς τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τη μεταφορά νανοσωματιδίων θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη όσο το δυνατόν περισσότερους από αυτούς τους φυσικοχημικούς παράγοντες. Δυστυχώς κάτι τέτοιο δεν είναι εύχολο χαθώς υπεισέρχονται πολλές αβεβαιότητες σχετιχά με τα χαραχτηριστιχά των νανοσωματιδίων, με τις ακριβείς μετρήσεις των συγκεντρώσεων και με τον καθορισμό των πραγματικών περιβαλλοντικών συνθηκών (Heidmann, 2013). Η μεταφορά των νανοσωματιδίων διαφέρει σημαντικά από τη συνήθη μεταφορά βιοκολλοειδών κυρίως εξαιτίας της διαδικασίας της συσσωμάτωσης. Τα νανοσωματίδια μπορούν να συσσωματωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν μεγαλύτερα σωματίδια με διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τόσο την προσκόλλησή τους επάνω στο στερεό πορώδες όσο και τη συνολική κινητικότητα τους (Elimelech and O'Melia, 1990; Litton and Olson, 1996; Solovitch et al., 2010). Ως αποτέλεσμα, η θεωρία της κλασικής διήθησης (CFT theory) συχνά αποτυγχάνει να περιγράψει σωστά τους μηχανισμούς προσχόλλησης (Chen et al., 2011; Chowdhury et al., 2011; Fang et al., 2009; Godinez and Darnault, 2011; Heidmann, 2013). Στην εργασία τους οι Zhang et al. (2014), οι οποίοι διεξήγαγαν μια εχτεταμένη σειρά πειραμάτων μεταφοράς με νανοσωματίδια σε στήλες γεμάτες με θρυμματισμένα ιζηματογενή πετρώματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά προσχόλλησης όπως αυτή προχύπτει στην πράξη, ήταν διαφορετιχή από την τυπιχή προσρόφηση διαλυτής ουσίας και διαφορετική από την κλασική συμπεριφορά φιλτραρίσματος (CFT theory), η οποία χρειάζεται τροποποιήσεις για να λάβει υπόψη της, την αντιστρέψιμη προσχόλληση. Επίσης, επεσήμαναν την ύπαρξη μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης στα πειράματα τους, η οποία και αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων. Η διαδικασία συσσωμάτωσης μπορεί να χωριστεί σε δυο ξεχωριστές χατηγορίες, η πρώτη ονομάζεται συσσωμάτωση περιορισμένης διάχυσης (Diffusion limited aggregation, DLA) και η δεύτερη περιορισμένη συσσωμάτωση με αντίδραση (Reactive limited aggregation, RLA) (Gaudreault et al., 2015; Wijnen et al., 1991). Όταν οι αναπτυγμένες δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων είναι καθαρά ελκυστικές, τότε κάθε σύγκρουση οδηγεί σε προσχόλληση, οπότε η διάχυση είναι ο μόνος περιοριστιχός παράγοντας της συσσωμάτωσης. Μια τέτοια διαδικασία αναφέρεται συνήθως σε "γρήγορη" συσσωμάτωση και παράγει συσσωματώματα γεμάτα με κενούς χώρους. Από την άλλη πλευρά, εάν μεταξύ των σωματιδίων υπάρχουν και απωθητικές δυνάμεις, τότε η συσσωμάτωση επιβραδύνεται χαθώς απαιτούνται πολλαπλές απόπειρες συγκρούσεων για την επιτυχή σύνδεση των σωματιδίων. Αυτή η διαδιχασία ονομάζεται τώρα "αργή" και παράγει πυκνότερα συσσωματώματα (Gaudreault et al., 2015; Lin et al., 1990; Weitz and Lin, 1986; Weitz et al., 1991). Παρόλα αυτά, αν και η συσσωμάτωση είναι μια σημαντική διαδικασία που λαμβάνει μέρος στην μεταφορά των νανοσωματίδιων, η οποία μάλιστα εξελίσσεται με διαφορετιχούς ρυθμούς χαι επηρεάζει σημαντιχά την προσχόλληση σωματιδίων, είναι σύνηθες φαινόμενο μαθηματιχά μοντέλα που χατασχευάστηχαν αρχικά για να περιγράψουν την μεταφορά κολλοειδών, να χρησιμοποιούνται τώρα και για την μεταφορά νανοσωματιδίων. Στη εργασία τους, οι Goldberg et al. (2014) επανεξέτασαν ορισμένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα για την προσομοίωση νανοσωματιδίων. Τα μοντέλα χρησιμοποίησαν εξισώσεις πρόσδεσης που χυμαίνονται από τη θεωρία χολλοειδούς διήθησης (CFT) έως την απλή/διπλή εναπόθεση με/ή χωρίς αντιστρέψιμη προσχόλληση χαθώς χαι την εξαρτώμενη από το βάθος συγκράτηση συνοδευόμενη από λειτουργίες αποκλεισμού (blocking functions). Επεσήμαναν ότι σε πολλές περιπτώσεις τα μοντέλα θα μπορούσαν να παράγουν καλά αποτελέσματα, αλλά τις περισσότερες φορές δεν μπορούσαν να περιγράψουν σωστά τις φυσικοχημικές διεργασίες των νανοσωματιδίων και δεν είναι πιθανό να αντικατοπτρίζουν τις ακριβείς συνθήκες των νανοσωματιδίων που βρέθηκαν σε πειράματα στήλης. Κανένα από τα μοντέλα δεν λάμβανε υπόψη τους το μέγεθος, το σχήμα των νανοσωματιδίων ή τις απωθητικές αλληλεπιδράσεις DLVO που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διαδιχασίας συσσωμάτωσης.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός νέου μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων που υπόκεινται σε συσσωμάτωση, σε ένα κορεσμένο με νερό ομοιογενές πορώδες μέσο με αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή. Το μοντέλο θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τόσο τις μεταβολές στην προσκόλληση που προκαλούνται από την ύπαρξη μια κατανομής διαμέτρων αλλά και επίσης τις απαραίτητες πιθανές απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Κατά την γνώμη μας ένα τέτοιο μοντέλο κατασκευασμένο ειδικά για αιωρούμενα σωματιδίων που μεταφέρονται σε πορώδη μέσα δεν είναι διαθέσιμο.

5.3 Κατασκευή μαθηματικού μοντέλου

Το προτεινόμενο μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων υποθέτει ότι τα σωματίδια κατά την μεταφορά τους μπορούν να βρίσκονται είτε σε υδατική φάση είτε να είναι προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες είτε να συγκρουστούν μεταξύ τους και να συσσωματωθούν. Τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη μέση διάμετρο τους σε κατηγορίες (κλάσεις), όπου k = 1, 2, 3...είναι η αυξανόμενη αρίθμηση τους. Έτσι η κατηγορία με k = 1 περιέχει ένα νανοσωματίδιο ή μονομερές, ενώ η κατηγορία με k = 2 περιέχει δύο μονομερή και ούτω καθεξής. Συνεπώς, τα νανοσωματίδια μπορούν να βρίσκονται σε υδατική φάση με αριθμητική συγκέντρωση n_k [Αριθμός νανοσωματίδων της k κλάσης/ L^3] ή [nop/ L^3] ή να είναι προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες με συγκέντρωση n_{k*} [nop/ M_s], όπου M_s είναι η μάζα του υδροφορέα

5.3.1 Εξίσωση μεταφοράς νανοσωματιδίων

Η γενική διαφορική εξίσωση μεταφοράς κολλοειδών σε έναν τρισδιάστατο, ομοιογενές, κορεσμένο με νερό, υδροφορέα με αναπτυγμένη ομοιόμορφη ροή, όπου είναι δυνατή η κινητική προσκόλληση επάνω στο στερεό πορώδες μπορεί να γραφτεί ως εξής (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014; Sim and Chrysikopoulos, 1998):

$$\frac{\partial C_{c}(t,x,y,z)}{\partial t} + \frac{\rho_{b}}{\theta} \frac{\partial C_{c}^{*}(t,x,y,z)}{\partial t} - D_{xc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial x^{2}} - D_{yc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial y^{2}} - D_{zc} \frac{\partial^{2} C_{c}(t,x,y,z)}{\partial z^{2}} + U \frac{\partial C_{c}(t,x,y,z)}{\partial x} = F_{c}(t,x,y,z)$$
(5.1)

όπου $C_c [M_c/L^3]$ είναι η συγχέντρωση των αιωρουμένων χολλοειδών; M_c είναι η μάζα των χολλοειδών; U [L/t], είναι η μέση ενδοπορώδης ταχύτητα; t [T] είναι ο χρόνος; $\rho_b [M_s/L^3]$ είναι η πυχνότητα του στερεού πορώδους; θ [-] είναι το πορώδες του υδροφορέα; x [L] είναι η χωριχή συντεταγμένη χατά τη διαμήχη χατεύθυνση; y [L] είναι η χωριχή συντεταγμένη χατά την πλευριχή χατεύθυνση; z [L] είναι η χωριχή συντεταγμένη στην χαταχόρυφη χατεύθυνση; $F_c(t, x, y, z) [M_c/(L^3t)]$ είναι μια γενιχής μορφή περιγραφής της πηγή χολλοειδών; χαι D_{xc} , D_{yc} , $D_{zc} [L^2/t]$ είναι οι διαμήχης, εγχάρσιοι και χαταχόρυφοι υδροδυναμιχοί συντελεστές διασποράς, αντίστοιχα. Προχειμένου να ληφθεί υπόψη η διαδιχασία της συσσωμάτωσης χαι ο επαχόλουθος σχηματισμός συσσωματωμάτων χλάσης k, θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση μεταβολής πληθυσμού (Population balance equation, PBE), εξίσωση Smoluchowski, που περιγράφει την εξέλιξη του φάσματος μάζας ενός συνόλου σωματιδίων λόγω διαδοχιχών συνενώσεων (Smoluchowski, 1916).

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{k-1} b_{i,k-i} n_i \cdot n_{k-i} - n_k \cdot \sum_{i=1}^{\infty} b_{k,i} \cdot n_i$$
(5.2)

όπου $n_k [nop/L^3]$ είναι η αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων που ανήκουν στην k κατηγορία; και $b_{i,j}$ [επιτυχείς συγκρούσεις/ (L^3T)] είναι ένας πυρήνας συσσωμάτωσης (aggregation kernel), ο οποίος αναφέρεται στην συχνότητα σύγκρουσης των σωματιδίων. Χρησιμοποιείται ο συντελεστής ¹/2 αφού στον πρώτο όρο άθροισης γίνεται διπλή μέτρηση των συγκρούσεων.

Η εξίσωση μεταφοράς των νανοσωματιδίων μπορεί να κατασκευαστεί αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις μάζας $C_c \ [M_c/L^3]$ στην εξ. (5.1) με τις αριθμητικές συγκεντρώσεις n_k της k κατηγορίας και να συνδυαστεί με τη εξίσωση μεταβολής πληθυσμού PBE εξ. (5.2). Η προκύπτουσα διαφορική

/ \

εξίσωση αντιστοιχεί σε μια οικογένεια k συζευγμένων εξισώσεων μεταφοράς και μπορεί να γραφτεί ως (Lee et al., 2000; Sabelfeld and Kolodko, 2002):

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial n_{k*}}{\partial t} - D_{xn} \frac{\partial^2 n_k}{\partial x^2} - D_{yn} \frac{\partial^2 n_l}{\partial y^2} - D_{zn} \frac{\partial^2 n_k}{\partial z^2} + U \frac{\partial n_k}{\partial x} - F_k = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{k-1} b_{i,k-i} n_i \cdot n_{k-i} - n_k \cdot \sum_{i=1}^{\infty} b_{k,i} \cdot n_i$$
(5.3)

όπου D_{xn} , D_{yn} , D_{zn} $[L^2/t]$ είναι οι διαμήχεις, πλευριχοί και κάθετοι υδροδυναμικοί συντελεστές διασποράς, αντίστοιχα, των αιωρούμενων νανοσωματιδίων οι οποίοι είναι κοινοί για όλες τις k κατηγορίες. Τα νανοσωματίδια μπορεί να βρίσκονται προσκολλημένα επάνω στο στερεό πορώδες, n_{k*} $[nop/M_s]$, με αντιστρέψιμο τρόπο, $n_{k*}^{(r)}$ $[nop/M_s]$, ή/χαι με μη αντιστρέψιμο τρόπο, $n_{k*}^{(i)}$ $[nop/M_s]$. Επομένως, η συνολική συγκέντρωση των προσκολλημένων νανοσωματιδίων γράφεται ως εξής:

$$n_{k*}(t, x, y, z) = n_{k*}^{(r)}(t, x, y, z) + n_{k*}^{(i)}(t, x, y, z)$$
(5.4)

Συνεπώς, ο αντίστοιχος όρος συσσώρευσης νανοσωματιδίων στην εξ. (5.3) εχφράζεται ως εξής:

$$\frac{\partial n_{k*}(t,x,y,z)}{\partial t} = \frac{\partial n_{k*}^{(r)}(t,x,y,z)}{\partial t} + \frac{\partial n_{k*}^{(i)}(t,x,y,z)}{\partial t}$$
(5.5)

Ενώ ο όρος συσσώρευσης αντιστρέψιμης προσκόλλησης περιγράφεται από την ακόλουθη κινητική εξίσωση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial n_{k*}^{(r)}(t,x,y,z)}{\partial t} = r_{k-k*^{(r)}} n_k(t,x,y,z) - r_{k*^{(r)}-k} \frac{\rho_b}{\theta} n_{k*}^{(r)}(t,x,y,z)$$
(5.6)

όπου $r_{k-k*(r)}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αντιστρέψιμης προσχόλλησης νανοσωματιδίων επάνω στο στερεό πορώδες, και $r_{k*(r)-k}$ [1/t] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποχόλλησης νανοσωματιδίων από το στερεό πορώδες; ενώ ο μη αντιστρέψιμος όρος συσσώρευσης περιγράφεται από την αχόλουθη χινητιχή εξίσωση (Compère et al., 2001; Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial n_{k*}^{(i)}(t,x,y,z)}{\partial t} = r_{k-k*^{(i)}} n_k(t,x,y,z) \tag{5.7}$$

όπου $r_{k-k*^{(i)}} [1/t]$ είναι ο συντελεστής ρυθμού μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης νανοσωματιδίων επάνω στο στερεό πορώδες. Η γενιχή συνάρτηση που περιγράφει την πηγή των νανοσωματιδίων μπορεί να γραφτεί ως εξής (Sim and Chrysikopoulos, 1999):

$$F_k(t, x, y, z) = G(t)W(x, y, z)$$
 (5.8)

όπου G(t) είναι η συνάρτηση ρυθμού απελευθέρωσης νανοσωματιδίων, με μονάδες $[nop/(L^3t)]$ για τρισδιάστατη πηγή και [nop/t] για σημειακή πηγή; W(x,y,z) χαρακτηρίζει την φυσική γεωμετρία της
πηγής, με μονάδες [-] για τρισδιάστατη πηγή και $[1/L^3]$ για σημειακή πηγή. Επιπλέον, για σημειακή πηγή, το W(x,y,z) μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$W(x, y, z) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_o)\delta(z - z_0)$$

$$(5.9)$$

όπου x_0 , y_0 , και z_0 είναι οι καρτεσιανές x-, y-, και z-συντεταγμένες της θέσης της πηγής, αντίστοιχα; $\delta(x - x_0)$, $\delta(y - y_0)$, και $\delta(z - z_0)$, είναι οι τροποποιημένες συναρτήσεις Dirac delta (π.χ. $\delta = 1$ για $x = x_0$, $\delta = 0$ για $x \neq x_0$. Επιπλέον, ο ρυθμός απελευθέρωσης νανοσωματιδίων από συνεχή πηγή δίνεται από:

$$G(t) = \frac{rNop}{\theta}H(t)$$
(5.10)

όπου rNop είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης νανοσωματιδίων, με μονάδες $[nop/L^3 \cdot t]$ για τρισδιάστατη πηγή και [nop/t] για σημειακή πηγή; και H(t) [-] είναι η βηματική συνάρτηση Heaviside $(H(t < 0) = 0, H(t \ge 0) = 1)$.

5.3.2 Αρχικές και συνοριακές συνθήκες

Η αρχική και οι κατάλληλες συνοριακές συνθήκες για έναν τρισδιάστατο περιορισμένο υδροφόρο ορίζοντα με πεπερασμένες διαστάσεις έχουν ως εξής:

$$n_k(0, x, y, z) = 0 (5.11)$$

$$n_k(t, 0, y, z) = \begin{cases} n_{ko}, \ t \le t_p \\ 0, \ t > t_p \end{cases}$$
(5.12)

$$\frac{\partial n_k^2(t, L_x, y, z)}{dx^2} = 0 \tag{5.13}$$

$$\frac{\partial n_k(t, x, 0, z)}{\partial y} = \frac{\partial n_k(t, x, L_y, z)}{\partial y} = 0$$
(5.14)

$$\frac{\partial n_k(t, x, y, 0)}{\partial z} = \frac{\partial n_k(t, x, y, L_z)}{\partial z} = 0$$
(5.15)

όπου ο δείχτης k αντιπροσωπεύει την κατηγορία των νανοσωματιδίων για την οποία γράφεται η εχάστοτε εξίσωση; L_x , L_y , L_z , [L] είναι το μήχος, το πλάτος και το ύψος του πορώδους μέσου, αντίστοιχα; n_{ko} είναι η αρχική (και σταθερή) αριθμητική συγκέντρωση αιωρούμενων νανοσωματιδίων που ανήχουν στην k κατηγορία και t_p [t] είναι η χρονική περίοδος κατά την οποία τα νανοσωματίδια εισέρχονται στο πορώδες μέσο (δηλαδή η πηγή είναι ενεργή). Η εξ. (5.11) δηλώνει ότι δεν υπάρχει αρχική συγκέντρωση νανοσωματιδίων εντός του τρισδιάστατου πορώδους μέσου. Η συνοριακή συνθήκη τύπου Dirichlet εξ. (5.12) (Batu, 2006), διατηρεί σταθερή τιμή συγκέντρωσης στην είσοδο (x = 0) για την χρονική περίοδο στην οποία η πηγή είναι ενεργή. Η κατάντη συνοριαχή συνθήχη εξ. (5.13) διατηρεί την συνέχεια της κλίσης, των συγκεντρώσεων, στην έξοδο του πεπερασμένου υδροφόρου ορίζοντα (Shamir and Harleman, 1967). Οι συνθήχες εξ. (5.14) και εξ. (5.15) υποδηλώνουν ότι δεν υπάρχει ροή νανοσωματιδίων στα πλευρικά και καταχόρυφα όρια του περιορισμένου υδροφόρου ορίζοντα. Σημειώνεται εδώ ότι οι αρχικές και συνοριαχές συνθήκες εξ. (5.11)-(5.15) εφαρμόζονται k φορές, δηλαδή όσος ο αριθμός των συνολικών κατηγοριών των νανοσωματιδίων. Τέλος, η χρήση του όρου, F_k , στην εξ. (5.3) επιβάλλει ότι στην συνοριακή εξίσωση εξ. (5.12) η συγκέντρωση $n_{ko} = 0$ τίθεται ίση με μηδέν.

5.3.3 Πυρήνας συσσωμάτωσης

Ο πυρήνας συσσωμάτωσης $b_{i,j}$ [αριθμός συγκρούσεων/ $(L^3 \cdot t)$] στην εξ. (5.2) αντιπροσωπεύει την συχνότητα επιτυχημένων συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων που ανήκουν στην κατηγορία (κλάση) *i* και *j* αντίστοιχα. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία όρων $b_{i,j}$ που λαμβάνουν υπόψη τους διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες. Ένας τέτοιος πυρήνας που χρησιμοποιείται συχνά για την περίπτωση συσσωμάτωσης περιορισμένης διάχυσης (DLA) (Axford, 1997; van Smoluchowski, 1917) b_{ij}^{DLA} είναι:

$$b_{ij}^{DLA} = \frac{2k_B T}{3\eta} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j}$$
(5.16)

όπου $k_B \ [M \cdot L^2/(t^2 \cdot T)]$ είναι η σταθερά Boltzmann; r_k είναι η αχτίνα των νανοσωματιδίων που ανήχουν στην χλάση k; $T \ [Kelvin]$ είναι η θερμοχρασία χαι η $[kg/(s \cdot m)]$ είναι δυναμιχό ιξώδες νερού. Ενώ για την περίπτωση επιβραδυνόμενης συσσωμάτωσης (RLA) ο πυρήνας b_{ij}^{RLA} πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να λαμβάνει υπόψη τις απωθητιχές δυνάμεις που αναπτύσσονται χατά την αλληλοεπίδραση ομοίως φορτισμένων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση του λόγου σταθερότητας $w_{i,j} > 1 \ [-]$ που ορίζεται ως ο λόγος του συνολιχού αριθμού συγχρούσεων διαιρούμενος με τον αριθμό επιτυχημένων συγχρούσεων. Συνεπώς ο όρος b_{ij}^{RLA} μπορεί να γραφτεί ώς εξής (Lebovka, 2014; Liu et al., 2011):

$$b_{ij}^{RLA} = \frac{b_{ij}^{DLA}}{w_{ij}} \tag{5.17}$$

Η τιμή του λόγου w_{ij} [-] είναι συνάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται μεταξύ των συγκρουόμενων σωματιδίων. Μια θεωρητική έκφραση μπορεί να γραφτεί σαν w_{ij} (Liu et al., 2011; Reerink and Overbeek, 1954):

$$w_{ij} = 2 \int_{2}^{\infty} \frac{\exp(\Phi_{T,ij}(s)/(k_B T))}{s^2} ds$$
(5.18)

$$s = \frac{2R}{(r_i + r_j)} \tag{5.19}$$

όπου R [L] είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο σωματιδίων που συγκρούονται; r_i [L] και r_j [L] είναι η ακτίνα των αντίστοιχων σωματιδίων; $\Phi_{T,ij}$ [$M \cdot L^2/T^2$] είναι η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων κατηγορίας i και j (που παράγεται τόσο από ελκυστικές όσο και από απωθητικές δυνάμεις). Επιπλέον, έχει αποδειχθεί στην βιβλιογραφία ότι η τιμή του λόγου w_{ij} καθορίζεται κυρίως από το ύψος του ενεργειακού φράγματος $\Phi_{T,ij}^{max}$ [$M \cdot L^2/T^2$] που βρίσκεται περίπου στην θέση $R \cong \lambda_D$ (Lebovka, 2014), όπου λ_D είναι το μήκος Debye. Η τιμή του $\Phi_{T,ij}^{max}$ μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την θεωρεία DLVO εξίσωση εξ. (5.28). Τέλος για την περίπτωση όπου τα συγκρουόμενα σωματίδια έχουν την ίδια διάμετρο r_i τότε η εξ. (5.18) μπορεί γράφεται (Lebovka, 2014):

$$w_{ii} = \frac{\lambda_D}{2r_i} \exp(\Phi_{T,ij}^{\max}/(k_B T)$$
(5.20)

5.3.4 Μορφολογία συσσωματωμάτων

Σύμφωνα με την παραδοχή "συνένωσης σφαίρας" ("coalesced sphere assumption") όταν δύο σφαιρικά σωματίδια συγκρούονται, σχηματίζουν ένα νέο σφαιρικό συσσωμάτωμα, όπου η μάζα του παραγόμενου συσσωματώματος είναι ίση με το άθροισμα των μαζών των δύο αρχικών σωματιδίων, ενώ το ίδιο ισχύει για τους όγκους τους. Έτσι, η πυκνότητα διατηρείται σταθερή κατά την διάρκεια της συσσωμάτωσης. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει συνήθως στην πραγματικότητα. Αντίθετα, στο τρισδιάστατο χώρο, τα σωματίδια που υπόκεινται σε συσσωμάτωση δεν γεμίζουν απαραίτητα όλους τους κενούς χώρους και τα προκύπτοντα συσσωματώματα αποτελούνται από τυχαίους σχηματισμούς. Η σχέση μεταξύ της εξωτερικής διαμέτρου του τελικού συσσωματώματος και της αρχικής διαμέτρου του μονομερούς μπορεί να γραφεί ως (Feder, 1988; Lee et al., 2000):

$$N_k = \zeta_F (d_k/d_1)^{D_F}$$
(5.21)

όπου N_k [#] είναι ο αριθμός των μονομερών που βρίσκονται σε συσσωμάτωμα k κλάσης (είναι εύκολα αντιληπτό ότι ισχύει η σχέση $N_k = k$; d_k [L] είναι η εξωτεριχή διάμετρος του συσσωματώματος, η οποία θεωρείται ότι είναι το μεγαλύτερο μήχος του συσσωματώματος (Lee et al., 2000); d₁ [L] είναι η εξωτερική διάμετρος των μονομερών; ζ_F [-] είναι ο παράγοντας πακεταρίσματος, ο οποίος δημιουργεί τον προχύπτοντα χώρο χενών πόρων που βρίσχεται στο σφαιριχό συσσωμάτωμα χαι εξαρτάται από τα σχήματα τόσο των μονομερών όσο και των συσσωματωμάτων; D_F [-] είναι σταθερά που επίσης σχετίζεται με τον χώρο των κενών αλλά εξαρτάται από τον τύπο της "θεμελιώδους" διαδικασίας συσσωμάτωσης. Για παράδειγμα, η αργή συσσωμάτωση RLA παράγει συνή ϑ ως συσσωματώματα με $D_F=$ 2.1 ενώ η γρήγορη συσσωμάτωση DLA παράγει συσσωματώματα με D_F =1.75. (Gaudreault et al., 2015; Lin et al., 1989). Περαιτέρω, όμως οι εξισώσεις εξ. (5.17), (5.18) που περιγράφουν τον πυρήνα b^{RLA} κάτω από συνθήκες περιορισμένης συσσωμάτωσης RLA, είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν στην πράξη επειδή ο μηχανισμός με τον οποίο το συνολικό δυναμικό αλληλεπίδρασης $\Phi_{T,ij}$ αλλάζει το μέγεθος του με την αύξηση της μέσης διαμέτρου του συσσωματώματος, δεν είναι συνήθως γνωστός. Συνεπώς όταν δεν υπάρχουν άλλα διαθέσιμα πειραματικά στοιχεία που να συσχετίζουν το μέγεθος του συσσωματώματος με την δραστικότητα του (Φ_T) , μια παράμετρος κλίμακας χρησιμοποιείται P_{ij} (Arosio et al., 2012; Nicoud et al., 2014; Sandkühler et al., 2004) και η εξ. (5.17) μπορεί να ξαναγραφτεί ώς εξής:

$$b_{ij}^{RLA} = \frac{b_{ij}^{DLA}}{w_{11}} P_{ij}$$
(5.22)

όπου w_{11} [-] είναι η παράμετρος Fuchs όπου αντιστοιχεί στην συσσωμάτωση μεταξύ δύο μονομερών; P_{ij} [-] επιλέγεται να έχει την μορφή ενός γινομένου μεταξύ των αριθμών χλάσεων i, j δηλαδή P_{ij} = $(ij)^{\lambda}$ (Arosio et al., 2012; Family et al., 1985). Η μορφή αυτή της παραμέτρου P_{ij} χρησιμοποιείται αρχετά συχνά στην βιβλιογραφία με πολύ καλά αποτελέσματα (Lattuada et al., 2003; Nicoud et al., 2014), με τιμή του εκθέτη λ [-] να κυμαίνεται στο εύρος (0.25-0.5) (Lin et al., 1990; Sandkühler et al., 2004). Επιπλέον η τιμή της παραμέτρου λ μπορεί να γραφτεί αναλυτικά εάν υποτεθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δυο συσσωματωμάτων βασίζονται μόνο στις αλληλεπιδράσεις των μονομερών που βρίσκονται στην επιφάνεια κάθε συσσωματώματος. Τότε, επειδή όπως έχει αποδειχθεί ότι ο αριθμός των σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων είναι ανάλογος του συντελεστή i^{1-1/D_F} (Schmitt et al., 2000), προτείνεται ότι το $\lambda = 1 - \frac{1}{D_F}$ (Arosio et al., 2012; Nicoud et al., 2014).

$$b_{ij}^{RLA} = \frac{b_{ij}^{DLA}}{w_{11}} (ij)^{1 - \frac{1}{D_F}}$$
(5.23)

Παρ' όλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι σε καμία περίπτωση η τιμή του ρυθμού b_{ij}^{RLA} συσσωμάτωσης δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη του b_{ij}^{DLA} . Αφού ο δεύτερος ρυθμός αντιστοιχεί στην περίπτωση που κάθε πιθανή σύγκρουση μεταξύ σωματιδίων οδηγεί σε συσσωμάτωση και συνεπώς είναι η μέγιστη δυνατή τιμή ρυθμού που μπορεί να υπάρξει. Γι αυτό στις προσομοιώσεις εάν κάπου ο όρος $w_{11}/P_{ij} < 1$ αυτός αντικαθίσταται με την μονάδα (Sandkühler et al., 2004).

5.4 Θεωρεία DLVO

Προσπαθώντας να περιγράψουν την δομή των χολλοειδών αλλά χαι τις παραμέτρους που διέπουν την συμπεριφορά τους στον χώρο οι Dejaquin, Landau, Verwey και Overbeek ανέπτυξαν την θεωρεία DLVO. Σε αυτήν περιορίζονται οι κατηγορίες των δυνάμεων που ασκούνται και τελικά μένουν δυο είδη: α) Απωστικές, τα κολλοειδή απωθούνται μεταξύ τους, και είναι ηλεκτροστατικής φύσης, β) Ελκτικές, τα χολλοειδή έλχονται μεταξύ τους, και βασίζονται σε van der Waals δυνάμεις. Αν χανείς προσπαθούσε να περιγράψει την συνισταμένη των δυνάμεων Σχήμα 5.1 (συνδυασμός ελκτικών και απωστικών) που αναπτύσσονται, σε σχέση με την απόσταση που έχουν δύο τυχαία χολλοειδή θα παρατηρούσε τα εξής. Όταν τα κολλοειδή είναι σχετικά μακριά, οι δυνάμεις που επικρατούν είναι απωστικές, ενώ καθώς πλησιάζουν μετατρέπονται σε ελχτιχές. Κάποια στιγμή αναπόφευχτα η συνολιχή δύναμη είναι μηδέν, η απόσταση που συμβαίνει αυτό είναι πολύ σημαντική, καθώς υποδεικνύει την ελάχιστη απόσταση στην οποία πρέπει να φτάσουν τα κολλοειδή έτσι ώστε να επικρατήσουν οι ελκτικές δυνάμεις και να έχουμε συσσωμάτωση. Όμως για να φτάσουν στην απόσταση αυτή, χρειάζονται να έχουν αρχετή αρχική κινητική ενέργεια ώστε να την μετατρέψουν σε δυναμική και να πλησιάσουν μεταξύ τους. Επειδή το γινόμενο δύναμης επί απόσταση δίνει έργο, το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της συνισταμένης των δυνάμεων αντιπροσωπεύει το συνολικό έργο που έχει κάνει η συνισταμένη των δυνάμεων (βλέπε Σχήμα 5.1).

Έχει παρατηρηθεί ότι στα φυσικά νερά τα κολλοειδή είναι αρνητικά φορτισμένα. Έτσι στην επιφάνεια τους όπως είναι αναμενόμενο, έλκονται θετικά ιόντα τα οποία και σχηματίζουν μια στοιβάδα, αυτή ονομάζεται "Στρώμα Stern". Στην συνέχεια μια δεύτερη στοιβάδα ιόντων σχηματίζεται πάνω από το



Σχήμα 5.1: Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ κολλοειδών εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (Φ_{vdw} είναι η ενέργεια ελκτικών δυνάμεων Van der Waals και Φ_H είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης) (Χρυσικόπουλος, 2013).

Στρώμα Stern, η οποία ονομάζεται διάχυτο στρώμα Gouy. Με την σειρά του το στρώμα Gouy αποτελείται από δύο μέρη. Ένα εσωτερικό, το οποίο και περιβάλει το (στρώμα) Stern, και ένα εξωτερικό που είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κολλοειδές. Εξαιτίας αυτού το τελευταίο (εξωτερικό στρώμα) δεν συνηθίζεται να συμπαρασύρεται μαζί με τις κινήσεις του κολλοειδούς. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού στρώματος ορίζεται από την διεπιφάνεια διάσπασης, της οποίας το ηλεκτρικό δυναμικό καλείται δυναμικό ζήτα. Όλα τα παραπάνω απεικονίζονται αναλυτικά στο Σχήμα 5.2.

Έχοντας πλέον κανείς κατανοήσει την δομή των κολλοειδών, είναι σε θέση να απαντήσει πώς είναι δυνατόν να υπάρξει βελτιστοποίηση στην διαδικασία της καθίζησης. Η απάντηση έρχεται με την χρήση των κροκιδωτικών. Ουσιών που είναι σε θέση να εξουδετερώνουν τα φορτία που περιβάλουν τα κολλοειδή και έτσι να μειώνεται το πάχος του διάχυτου στρώματος. Επιπλέον τα κροκιδωτικά μπορούν να προσροφηθούν πάνω στο ίδιο το κολλοειδές, στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια τους και έτσι να τα εξουδετερώνουν. Ως εκ τούτου δεν επιτρέπουν το σχηματισμό του Στρώματος Stern και κάτω από αυτές τις συνθήκες τα κολλοειδή έχουν μειωμένο μέγεθος. Μπορούν και πλησιάζουν μεταξύ τους σε τέτοια απόσταση ώστε να επικρατούν οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και όχι απωστικές ηλεκτροστατικής φύσης (βλέπε Σχήμα 5.1). Το αποτέλεσμα είναι η συσσωμάτωση των κολλοειδών, αύξηση τοπικά της πυκνότητας των και στην συνέχεια κάτω από την ισχυρή πλέον βαρυντική έλξη να έχουμε καθίζηση.

Το δυναμικό ζ που αναφέρθηκε νωρίτερα μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά στο εργαστήριο με ένα όργανο που ονομάζεται zetameter, το οποίο και μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility), $U_E \left[\frac{m^2}{V*S}\right]$, σε δυναμικό ζ [Volts] χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση Smoluchowski εξ. (5.24) (Giese R.F. and van Oss, 2002).



Σχήμα 5.2: Παρουσιάζεται η δομή ενός χολλοειδούς σύμφωνα με την θεωρεία DVLO, χαθώς χαι ένα διάγραμμα ηλεκτριχού δυναμιχού σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού (Χρυσιχόπουλος, 2013).

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_w}{\varepsilon} U_E \tag{5.24}$$

όπου $\epsilon \left[\frac{C^2}{jm} = \frac{C}{Vm}\right]$ είναι η διηλεκτρική σταθερά (dielectric constant) του υγρού. Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα U_E , εξ. (5.24), ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της ταχύτητας $V \left[m/s\right]$, του αιωρούμενου σωματιδίου, ως προς την ένταση, $E_e \left[\frac{V}{m}\right]$, του ηλεκτρικού πεδίου (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010):

$$U_E = \frac{V}{E_e} \tag{5.25}$$

Το επιφανειαχό δυναμιχό, ψ [volts], αιωρουμένων σωματιδίων με $\zeta < 60$ mV, μπορεί να συσχετιστεί με το δυναμιχό ζ με βάση την εξ. (5.26) (van Oss et al., 1990):

$$\psi = \zeta (1 + \frac{z}{r_p})e^{kz} \tag{5.26}$$

όπου r_p [Å] να είναι η υδροδυναμική ακτίνα των αιωρούμενων στερεών, $z \approx 3-5$ Å] είναι η απόσταση μεταξύ φορτισμένου σωματιδίου και της επιφάνειας διάσπασης (slipping plane); και k^{-1} [Å] είναι το πάχος του διπλού στρώματος, το οποίο δίδεται από την παρακάτω εξ. (5.27) (Gouy, 1910; Ruckenstein and Prieve, 1976):

$$\kappa^{-1} = 10^{10} \left[2l_s N_A \frac{1000e_c^2}{\varepsilon_r e_0 k_B T} \right]^{-\frac{1}{2}}$$
(5.27)

όπου $l_s \ [mol/L]$ να είναι η ιονιχή ισχύς; $N_A = 6.022 * 10^{23} \ [\frac{particles}{mol}]$ είναι ο αριθμός Avogadro; $e_c = -1.6019 * 10^{-19} \ [C]$ είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου; $k_B = 1.38066 * 10^{-23} \ [\frac{J}{K}]$ είναι η σταθερά Boltzmann; $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \ [-]$ είναι η διηλεκτριχή σταθερά; $\varepsilon_0 \approx 8.854 * 10^{-12} \ [\frac{C^2}{Jm}]$ είναι η διηλεκτριχή σταθερά για το κενό, Τ είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε [Kelvin] και οι όροι $10^{10} \ [\text{Å/m}]$, $1000 \ [L/m^3]$ χρησιμοποιούνται για την σωστή μετατροπή των μονάδων (οι σταθερές αυτές δεν είναι αδιάστατες). Στην εξ. (5.26) υπολογίσαμε το επιφανειαχό δυναμιχό των αιωρούμενων σωματιδίων. Με την θεωρεία DLVO είναι δυνατό να περιγραφεί η συνολιχή ενέργεια διεπιφανειαχού δυναμιχού (interface potential energy), Σχήμα 5.3, μεταξύ ενός σφαιριχού σωματιδίων. Τότε η ενέργεια αυτή ισούται με το άθροισμα των ενεργών διεπιφανειαχών δυναμιχών Van der Waals, ϕ_{vdw} , διπλού στρώματος (double layer), ϕ_{dl} και Born, ϕ_{Born} (Loveland et al., 1996):



$$\Phi_{DLVO} = \Phi_{vdw} + \Phi_{dl} + \Phi_{Born} \tag{5.28}$$

Σχήμα 5.3: Παρουσιάζεται η δομή ενός χολλοειδούς σύμφωνα με την θεωρεία DVLO, χαθώς και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια του στερεού (Χρυσικόπουλος, 2013).

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται μια ποιοτική τυπική καμπύλη συνολικού διεπιφανειακού δυναμικού φ_{DLVO}, μεταξύ δυο αιωρουμένων στο νερό σωματιδίων. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη τοπικού ελαχίστου Φ_{min1} το οποίο εμφανίζεται σε μικρή απόσταση διαχωρισμού, το ενεργειακό φράγμα Φ_{max1} (το οποίο και πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να υπάρξει πρωτοταγές ελάχιστο) και το δευτεροταγές ελάχιστο στο $\Phi_{\min 2}$ που εμφανίζεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις διαχωρισμού των σωματιδίων. Το πρωτοταγές ελάχιστο υφίσταται μόνο εάν σε κάποια θέση η $\phi_{DLVO} < 0$ και η ύπαρξη αυτού υποδηλώνει ότι είναι δυνατή η συσσωμάτωση των αιωρουμένων σωματιδίων. Στην περίπτωση που παντού $\phi_{DLVO} < 0$ τότε τα σωματίδια είναι ασταθή και στην πρώτη ευχαιρία, θα επέλθει συσσωμάτωση.

5.4.1 Μαθηματική περιγραφή ενέργειας αλληλεπίδρασης

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν εμπειρικά τις τιμές των Φ_{vdw} , Φ_{dl} και Φ_{Born} για διάφορα είδη σωματιδίων. Εδώ θα παρουσιαστούν οι περιπτώσεις αλληλεπίδρασης α) σφαίρας-επιφάνειας, β) σφαίρας-σφαίρας όπως φαίνονται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ α) μιας σφαίρας και μιας επιφάνειας, β) μεταξύ δύο σφαιρών. Το σύμβολο "1" αντιπροσωπεύει το πρώτο σώμα που αλληλεπιδρά ενώ το σύμβολο "3" είναι το δεύτερο σώμα αλληλεπίδρασης. Το σύμβολο "2" είναι το μέσω αλληλεπίδρασης (Χρυσικόπουλος, 2013).

Η ενέργεια του δυναμιχού van der Waals Φ_{vdw} για την περίπτωση όπου επιφάνεια αλληλεπιδρά με σφαίρα δίδεται από την παραχάτω σχέση εξ. (5.29) (Gregory, 1981):

$$\Phi_{vdw} = -\frac{A_{123}r_p}{6h} \left[1 + \left(\frac{14h}{\lambda_w}\right)^{-1} \right]$$
(5.29)

Ενώ για την περίπτωση όπου έχουμε αλληλεπίδραση σφαίρας με σφαίρα, η σχέση υπολογίστηκε από τον Hamaker και γίνεται εξ. (5.30) (Feke et al., 1984; Ryan and Gschwend, 1994):

$$\Phi_{vdw} = -\frac{A_{123}}{12} \frac{R_p}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p} + 2\ln\left[\frac{\xi^2 + \xi R_p + \xi}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p}\right]$$
(5.30)

όπου στις εξ. (5.29), (5.30) ο όρος A_{123} είναι ο συντελεστής Hamaker $\left[J = kg \frac{m^2}{S^2}\right]$, $\lambda_w = 10^{-7}$ [m] είναι το χαρακτηριστικό μήκος κύματος για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη

επιφάνεια (Loveland et al., 1996), r_p [m] είναι η ακτίνα σφαιρικού σωματιδίου, επιπλέον οι όροι R_p , ξ δίδονται από τις εξ. (5.31), (5.32):

$$R_p = \frac{r_{p_2}}{r_{p_1}} \tag{5.31}$$

$$\xi = \frac{h + r_{p_1} + r_{p_2}}{2 r_{p_1}} \tag{5.32}$$

Οι κάτω δείκτες στις εξ. (5.31), (5.32) συμβολίζουν τα διαφορετικά σφαιρικά σωματίδια. Ο όρος A₁₂₃ συμβολίζει τον συντελεστή Hamaker για τα σωματίδια "1" και "3" σε ένα μέσο διασποράς "2". Σημειώνεται ότι ο συντελεστής Hamaker δεν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα και με ακρίβεια (Norde, 2003). Παρ' όλα αυτά ένας συνηθισμένος τρόπος υπολογισμού του είναι μέσω του παρακάτω συνδυαστικού κανόνα (Israelachvili, 1992):

$$A_{123} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}\right) \left(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}\right)$$
(5.33)

Με A_{11} να είναι ο συντελεστής Hamaker για το σωματίδιο "1" όταν αλληλεπιδρά με τον εαυτό του, το ίδιο ισχύει και για τα σύμβολα A_{22} και A_{33} . Επίσης ο συντελεστής Hamaker μπορεί να υπολογιστεί συναρτήσει ασύμμετρων αλληλεπιδράσεων A_{123} από τον κανόνα εξ. (5.34) (Yoon et al., 1997). Προσοχή οι σχέσεις εξ. (5.33), (5.34) ισχύουν για δυναμικά <60 mV.

$$A_{123} = \left(\sqrt{A_{121}} \times \sqrt{A_{323}}\right) \tag{5.34}$$

Στις εξ. (5.29), (5.30) υπολογίστηκε η ενέργεια του δυναμικού με βάση δυνάμεις Van der Waals, τώρα θα υπολογιστεί η ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού για την περίπτωση σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια (Hogg et al., 1966):

$$\Phi_{dl} = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 r_p \left[2\psi_p \psi_s \ln\left(\frac{1+e^{-kh}}{1-e^{-kh}}\right) + \left(\psi_p^2 + \psi_s^2\right) \ln\left(1-e^{-2kh}\right) \right]$$
(5.35)

ενώ για την περίπτωση που έχουμε αλληλεπίδραση σφαίρας με σφαίρα το Φ_{dl} δίδεται από την εξίσωση:

$$\Phi_{dl} = \frac{\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 r_{p_1} r_{p_2}}{r_{p_1} + r_{p_2}} \left[2\psi_{p_1} \psi_{P_2} \ln\left(\frac{1 + e^{-kh}}{1 - e^{-kh}}\right) + \left(\psi_{p_1}^2 + \psi_{p_2}^2\right) \ln\left(1 - e^{-2kh}\right) \right]$$
(5.36)

όπου ψ_p [Volts] είναι το επιφανειαχό δυναμικό (surface potential) του σφαιρικού σώματος και ψ_s [Volts] το επιφανειακό δυναμικό επιφανείας ανστοιχα. Τέλος ο τρίτος όρος της εξ. (5.28), Φ_{Born} (επιφανειακό δυναμικό Born), για την περίπτωση σφαίρα-επιφάνεια, δίδεται από την εξ. (5.37) (Ruckenstein and Prieve, 1976):

$$\Phi_{Born} = \frac{A_{123}\sigma_{Born}^6}{7560} \left[\frac{8r_p + h}{(2\ r_p + h\)^7} + \frac{-h}{h^7} \right]$$
(5.37)

Ενώ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρα με σφαίρα χρησιμοποιείτε η εξ. (5.38) (Feke et al., 1984; Ryan and Gschwend, 1994):

$$\Phi_{Born} = \frac{A_{123}}{75600\xi} \frac{\sigma_{Born}^{6}}{r_{p_{1}}^{6}} \left[\frac{-4\xi^{2} - 14\left(R_{p} - 1\right)\xi - 6\left(R_{p}^{2} - 7R_{p} + 1\right)}{\left(2\xi - 1 + R_{p}\right)^{7}} + \frac{-4\xi^{2} + 14\left(R_{p} - 1\right)\xi + 6\left(R_{p}^{2} + 7R_{p} + 1\right)}{\left(2\xi - 1 + R_{p}\right)^{7}} + \frac{-4\xi^{2} - 14\left(R_{p} - 1\right)\xi + 6\left(R_{p}^{2} + 7R_{p} + 1\right)}{\left(2\xi - 1 + R_{p}\right)^{7}} + \frac{-4\xi^{2} - 14\left(R_{p} - 1\right)\xi + 6\left(R_{p}^{2} + 7R_{p} + 1\right)}{\left(2\xi - 1 + R_{p}\right)^{7}} \right]$$

$$(5.38)$$

Στις εξ. (5.37), (5.38) ο όρος σ_{Born} [m] αντιπροσωπεύει την παράμετρο σύγκρουσης Born. Επιπλέον η Φ_{Born} σε σχέση με τους άλλους δύο όρους της εξ. (5.28) είναι αμελητέα για όσο το h>1 nm.

Χρησιμοποιώντας τις απαραίτητες εξισώσεις εξ. (5.29), (5.30), εξ. (5.35), (5.36) και εξ. (5.37), (5.38) υπολογίστηκε το συνολικό δυναμικό εξ. (5.28) Φ_{DLVO} , για δυο διαφορετικές αλληλεπιδράσεις: α) Σφαίρα με σφαίρα, β) Σφαίρα με επιφάνεια. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα στο Σχήμα 5.5, προκύπτει ότι οι δύο καμπύλες δεν έχουν ουσιαστικές διαφορές. Παρ' όλα αυτά μια προσεκτική εξέταση του σχήματος Σχήμα 5.5 δείχνει ότι η καμπύλη α (σφαίρα - σφαίρα) δεν έχει πρωτοταγές ελάχιστο, αντίθετα η καμπύλη β (σφαίρα - επιφάνεια) έχει. Στην ίδια λογική η καμπύλη α δεν έχει καθόλου αρνητικές τιμές. Πράγμα που σημαίνει ότι για τις συνθήκες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν τα σφαιρικά σωματίδια είναι πλήρως ευσταθή και δεν υπάρχει περίπτωση συσσωμάτωσης. Το αντίθετο ακριβώς ισχύει για την περίπτωση β. Τέλος επισημαίνεται ότι εάν οι δύο σφαίρες έχουν μεγάλη διαφορά μεγέθους, τότε για την περιγραφή τους είναι δυνατή η χρήση των εξισώσεων που διέπουν την αλληλεπίδραση σφαίρας-επιφάνειας (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010; Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011).



Σχήμα 5.5: Παρουσιάζεται σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαίρας-σφαίρας και σφαίραςεπιφάνειας συναρτήσει απόστασης διαχωρισμού h. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τα ακόλουθα αριθμητικά δεδομένα: $T = 298 \ K$, $\sigma_{Born} = 0.5 \ nm$, $r_p = r_{p_1} = 13 \ nm$, $i_s = 0.0001 \ \frac{mol}{L}$, $N_A = 6.022 \ 10^{-23} \ \frac{par}{mol}$, $e_c = 1.60210^{-19} \ C$, $K_B = 1.38 \ 10^{-23} \frac{J}{K}$, $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 78.4$, $\varepsilon_0 = 8.85 \ 10^{-12} \frac{C^2}{J \ m}$, $\lambda_w = 10^{-7} \ m$, $\zeta_p = \zeta_{p_1} = -31.78 \ mV$ και $\zeta_s = \zeta_{p_2} = 20.5 \ mV$, $A_{123} = 7.510^{-21} \ J$ (Χρυσικόπουλος, 2013).

5.5 Αριθμητικές μέθοδοι

5.5.1 Επίλυση μοντέλου

Η επίλυση του προβλήματος μεταφοράς νανοσωματιδίων που περιγράφεται στην εξ. (5.3) σίγουρα δεν είναι εύκολη υπόθεση. Πολλές φυσικές διεργασίες συμμετέχουν στο συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο (διασπορά, μεταγωγή, προσκόλληση, συσσωμάτωση) και σχηματίζουν μια "οικογένεια" αλληλοεξαρτώμενων/συζευγμένων μερικών διαφορικών εξισώσεων. Η κατασκευή ενός πίνακα που περιέχει και ταυτόχρονα λύνει όλες τις μεταβλητές του συστήματος δεν είναι δυνατή από τη στιγμή που η μερική διαφορική εξίσωση εξ. (5.2), που ενσωματώνεται στην εξ. (5.3), δεν είναι γραμμική αλλά ακόμα και αν ήταν, το τελικό μητρώο που θα προέκυπτε θα ήταν πολύ μεγάλου μεγέθους απαιτώντας πολύ μεγάλες ποσότητες μνήμης. Μια αποτελεσματική εναλλακτική μέθοδος είναι η αποσύνδεση των συζευγμένων φυσικών διεργασιών μέσω των μεθόδων "διαφορισμού τελεστών" (operator splitting methods) (Barry et al., 2000; Kanney et al., 2003; Steefel and MacQuarrie, 1996; Wood and Baptista, 1993) και η διαδοχική επίλυση τους. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξειδικευμένοι μέθοδοι για κάθε διεργασία και τελικά οι απαιτήσεις για υπολογιστικούς πόρους να είναι πολύ λιγότερες. Αυτά τα πλεονεχτήματα είναι και ο λόγος που η μέθοδος "διαχωρισμού τελεστών" είναι ευρύτατα διαδεδομένη στην βιβλιογραφία για την επίλυση γραμμικών αλλά και μη γραμμικών προβλημάτων μεταφοράς όπου πολλαπλές φυσικές διεργασίες εμπλέχονται (Lanser and Verwer, 1999; Steefel and MacQuarrie, 1996)

Στην παρούσα εργασία οι διεργασίες μεταφοράς και προσκόλλησης αποσυνδέθηκαν από τη διεργασία συσσωμάτωσης, χρησιμοποιώντας ένα προσαρμοζόμενο χρονικό βήμα, σύμφωνα με την μέθοδο διαχωρισμού "Συμμετρική διαδοχική αποσύζευξη (SWS)" ("Symmetrically weighted sequential splitting") (Botchev, 2004) η οποία είναι δεύτερης τάξης ακριβής σε χρόνο. Η διπλή επίλυση με ένα χρονικό βήμα dt και στην συνέχεια με δυο βήματα dt/2 επιτρέπει την εκτίμηση του τοπικού σφάλματος αποσύζευξης. Ανάλογα με το προκύπτον σχετικό σφάλμα αυτών των δύο βημάτων, το dt (χρονικό βήμα) προσαρμόζεται ώστε να πληρεί συγκεκριμένα κριτήρια. Στη συνέχεια, οι αποσυνδεδεμένες διεργασίες επιλύονται χωριστά.

- Πρώτον, η διεργασία της μεταφοράς εξ. (5.1), συμπεριλαμβανομένης της διασποράς, της μεταγωγής, της προσχόλλησης και του όρου πηγής, επιλύεται χρησιμοποιώντας το υπονοούμενο σχήμα δεύτερης τάξης, Crank-Nikolson, και στη συνέχεια, οι προχύπτουσες τιμές των συγκεντρώσεων αιωρουμένων και προσχολλημένων νανοσωματιδίων ενημερώνονται μέσο μιας επαναληπτικής διαδικασίας επίλυσης εξ. (5.1) και εξ. (5.5)-(5.7) (Kinzelbach et al., 1991).
- 2. Δεύτερον, οι δύο όροι άθροισης που βρίσκονται στη δεξιά πλευρά της εξ. (5.3), που αντιστοιχούν στη διαδικασία συσσωμάτωσης, επιλύονται με βάση τις συγκεντρώσεις του πρώτου βήματος και χρησιμοποιώντας την εξειδικευμένη υπορουτίνα (dodesol, Intel® Ordinary Differential Equations Solver Library) ικανή να λύσει συστήματα συνήθων διαφορικών εξισώσεων (Ode) με μεταβλητή ή άγνωστη δυσκαμψία. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε αυτομάτως το ρητό ή υπονοούμενο σχήμα για κάθε βήμα και υπολογίστηκε ο αριθμητικός πίνακας Jacobi αν ήταν απαραίτητο. Με αυτόν τον τρόπο ικανοποιήθηκαν τόσο οι απαιτήσεις ευστάθειας του συστήματος όσο και ταχύτητας.
- 3. Τρίτον, σύμφωνα με την μέθοδο SWS τα βήματα (1) και (2) που αναφέρθηκαν παραπάνω αντιστρέφονται και πρώτα λύνονται οι δύο όροι συσσωμάτωσης που βρίσκονται στη δεξιά πλευρά της εξ. (5.3) και στην συνέχεια επιλύονται οι εξισώσεις μεταφοράς και προσκόλλησης μέσω επαναλήψεων. Το τελικό αποτέλεσμα δίνεται ώς ο μέσος όρος που προέκυψαν από τα βήματα (2) κα (3).

Τα παραπάνω βήματα εκτελέστηκαν επανειλημμένα όπως απαιτεί η μέθοδος μεταβαλλόμενου διπλού χρονικού βήματος dt, μέχρι να ικανοποιηθούν κριτήρια ακρίβειας (σχετικό σφάλμα < 10^{-3}). Μόλις επιτευχθεί η σύγκλιση, ο επιλυτής μπορεί να κινηθεί στο επόμενο βήμα μέχρι να υπολογιστούν όλες οι άγνωστες συγκεντρώσεις για την απαιτούμενη χρονική περίοδο. Σημειώνεται εδώ ότι το χρονικό βήμα dt έχει την δυνατότητα να αυξήσει το μέγεθός του στο τέλος μια επιτυχούς σύγκλισης ώστε να πραγματοποιηθεί η λύση γρηγορότερα. Τα κριτήρια που ελέγχονται για την αύξηση του dt κυρίως συνδέονται με τον αριθμό το επαναλήψεων που χρειάζονται για την επίλυση της εξίσωσης μεταφοράς-προσκόλλησης αλλά και με τον αριθμό επιτυχών χρονικό βημάτων που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι τώρα (χωρίς δηλαδή να χρειαστεί μείωση του παρόντος χρονικού βήματος dt). Η παραπάνω διαδικασία επίλυσης φαίνεται στο διάγραμμα ροής Σχήμα 5.6. Τέλος στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές ακόμα μέθοδοι "διαχωρισμού τελεστών" μονής ή διπλής ακρίβειας παρόμοιοι με την SWS όπως είναι η μέθοδος Strang Splitting (Carrayrou et al., 2004; Strang, 1968). Συνεπώς θα υπήρχε η δυνατότητα να γίνει η

χρήση αντί της μεθόδου SWS η χρήση της Strang. Παρ' όλα αυτά τελικά επιλέχθηκε η SWS καθώς είναι πολύ αποδοτική σε περιπτώσεις δύσκαμπτων εξισώσεων αλλά και είναι πολύ εύκολη η παράλληλη εκτέλεση της (δύναται να χρησιμοποιήσει πολλούς πυρήνες του υπολογιστικού συστήματος) (Botchev, 2004).

5.5.2 Επιλογή αριθμού κλάσεων

Η εξίσωση Smoluchowski, που περιγράφει την συσσωμάτωση των σωματιδίων (Smoluchowski, 1916) δεν θέτει ένα άνω όριο στον αριθμό των κλάσεων που μπορεί να προκύψουν. Όσο εξελίσσεται η συσσωμάτωση τόσο θα παράγονται μεγαλύτερα σωματίδια. Φυσικά η μέθοδος ακριβούς επίλυσης με την χρήση κατάλληλων υπορουτίνων (dodesol, Intel® Ordinary Differential Equations Solver Library) που υιοθετήθηκε στην παρούσα εργασία απαιτεί να υπάρχει ένας πεπερασμένος αριθμός κλάσεων και όσο το δυνατό αυτός να είναι μικρότερος, καθώς δυσχεραίνεται εκθετικά η ταχύτητα αριθμητικής επίλυσης του μοντέλου με την αύξηση του αριθμού αυτών. Συνεπώς η σωστή επιλογή του αριθμού των κλάσεων είναι πολύ σημαντική. Θα πρέπει να δίνονται αρκετές κλάσεις k_{max} έτσι ώστε σε όλες τις θέσεις του υδροφορέα η τελευταία κλάση να έχει μηδενική συγκέντρωση n_{kmax} (<10⁻¹⁵). Τέλος για να αποφευχθεί έστω και μια πάρα πολύ μικρή απώλεια μάζας γίνεται η παραδοχή ότι ο όρος b_{ij}^{DLA} εξ. (5.16) μηδενίζεται εάν συσσωμάτωση των ί και j κλάσεων δύναται να έχει σαν αποτέλεσμα σωματίδιο μεγαλύτερο της k_{max} μεγίστης επιτρεπόμενης κλάσης. Στην πράξη ο αριθμός των κλάσεων που χρησιμοποιήθηκαν $k_{max} = 30$ [-] αν και μόνο οι μισές από αυτές είχαν συγκεντρώσεις > 10⁻¹⁰ [nop/m³]. Συνεπώς δεν υπήρχε περίπτωση να σχηματιστούν κλάσεις μεγαλύτερης της k_{max} και να μην ληφθούν υπόψη στους υπολογισμούς.



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα ροής της μεθόδου επίλυσης του μοντέλου νάνομεταφοράς.

5.6 Συζήτηση και εφαρμογή μοντέλου

5.6.1 Αριθμητική επιβεβαίωση του μαθηματικού μοντέλου

Για την επιβεβαίωση του μαθηματικού μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων όπως αναπτύχθηκε στις εξ. (5.3)-(5.16), (5.21) πραγματοποιήθηκε η απευθείας σύγκριση του με το αντίστοιχο μοντέλο απλής μεταφοράς ρύπων του οποίου η ακρίβεια έχει ήδη επιβεβαιωθεί στην βιβλιογραφία (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015). Πιο συγκεκριμένα επιλέχθηκε ένας μονοδιάστατος υδροφορέας Aquifer-I με μήκος $L_x = 0.6$ m. Η ροή του νερού θεωρήθηκε ότι είναι ομοιόμορφη (σταθερή) κατά μήκος της διαμήκους κατεύθυνσης. Τα νανοσωματίδια εισάγονται στον υδροφόρο ορίζοντα από συνεχή σημειακή πηγή που βρίσκεται στην θέση $x_0 = 0.09$ m, με ρυθμό απελευθέρωσης $G(t)=1x10^9$ nop/hr ($t \ge 0$) και είναι ενεργή για χρόνο $t_p=450$ hr. Συνεπώς η πηγή μπορεί να γραφτεί σύμφωνα με την εξ. (5.8) ώς εξής:

$$F_1(t, x, y, z) = 1 \times 10^9 \delta(x - 0.09) \frac{nop}{m^3 \cdot hr}$$
(5.39)

Θεωρείται ότι ο ρύπος που μεταφέρεται και θα μελετηθεί είναι νανοσωματίδιο με διάμετρο $d_1{=}20{ t x}10^{-9}$ m και πυκνότητα $ho_b = 1.42 ext{x} 10^{-3} \ kg/cm^3$. Για τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του γίνεται η παραδοχή ότι είναι παρόμοια με αυτά του βαχτηριοφάγου MS2 (ιός) (Walshe et al., 2010). Έτσι η σύνθετη σταθερά Hamaker των επιφανειών αλληλεπίδρασης (νανοσωματίδιο-νερό-άμμος) τέθηκε A_{123} =9.72x 10^{-10} $kg \cdot cm^2/hr^2$ (Murray and Parks, 1978). Αχόμα για τους υπολογισμούς των ρυθμών προσχόλλησης των νανοσωματιδίων επάνω στο στερεό πορώδες του υδροφορέα χρησιμοποιήθηκε η θεωρία της χολλοειδούς διήθησης (colloid filtration theory [CFT]) (Bales et al., 1991; DeBorde et al., 1999; Kinoshita et al., 1993; Pieper et al., 1997; Redman et al., 1997; Ryan et al., 1999). Η CFT υποθέτει ότι η προσχόλληση των σωματιδίων σε έναν χόχχο συλλέχτη ελέγχεται χυρίως από την αποτελεσματιχότητα των συγχρούσεων, η οποία είναι ο λόγος των επιτυχημένων συγχρούσεων διαιρούμενος προς τον αριθμό των συνολικών συγκρούσεων μεταξύ των κόκκων συλλέκτη και των αιωρουμένων σωματιδίων (Rajagopalan and Tien, 1976; Tufenkji and Elimelech, 2004). Η CFT έχει ήδη περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4 με τις εξισώσεις εξ. (4.11)-(4.23). Η τιμή του συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων, α, των νανοσωματιδίων που μεταφέρονται επιλέχθηκε από τη βιβλιογραφία ως α =0.0037 [-] (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011). Η CFT δίνει την δυνατότητα καθώς σχηματίζονται κλάσεις με μεγαλύτερη διάμετρο d_k (σαν επαχόλου ϑ ο της συσσωμάτωσης) να υπολογίζεται για χά ϑ ε μια από αυτές χαι διαφορετικός συντελεστής αντιστρέψιμης προσκόλλησης $r_{k-k*^{(r)}}$. Σημειώνεται εδώ ότι για $\alpha{=}0.0037$ και $d_1 = 20 \mathrm{x} 10^{-9} \mathrm{~m}$ ο αντίστοιχος συντελεστής προσκόλλησης της πρώτης κλάσης (κλάση μονομερών) που υπολογίζεται από τις εξ. (4.11)-(4.23) είναι $r_{k-k*^{(r)}} = r_{1-1*^{(r)}} = 0.1252 \text{ 1/hr}$. Γίνεται η παραδοχή αχόμα ότι η συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα είναι αυτή της περιορισμένης διάχυσης (DLA) και δίδεται από την εξ. (5.16). Όλες οι υπόλοιποι παράμετροι που σχετίζονται με την διάταξη του υδροφορέα και τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων παρατίθεται (βλέπε Πίνακας 5.1).

Η μεταφορά των νανοσωματιδίων κάτω από τις συνθήκες όπως περιγράφησαν παραπάνω, επιλύθηκε αρχικά από το συμβατικό μοντέλο μεταφοράς των Katzourakis and Chrysikopoulos (2015) και επιλύθηκε αρχικά από το συμβατικό μοντέλο μεταφοράς των Katzourakis and Chrysikopoulos (2015) και επιλύθηκε ξανά χρησιμοποιώντας τις εξ. (5.3)-(5.16), (5.21). Ο συντελεστής προσκόλλησης τέθηκε τόσο στο πρώτο όσο και στο δεύτερο μοντέλο $r_{k-k*(r)} = 0.1252 \text{ 1/hr}$ και ήταν κοινός για όλες τις κλάσεις. Δηλαδή προσωρινά ο ρυθμός προσκόλλησης των νανοσωματιδίων ήταν ανεξάρτητος μεγέθους και δεν χρησιμοποιήθηκε η CFT για να υπολογιστούν διαφορετικές τιμές τις παραμέτρου $r_{k-k*(r)}$. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στο Σχήμα 5.7. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις $n_0 [nop/m^3]$ σωματιδίων με διάμετρο $d_1=20x10^{-9}$ m σε διαφορετικούς χρόνους και σε διαφορικές θέσεις στο χώρο φανερώνουν άψογη συμφωνία μεταξύ των δυο μοντέλων. Συνεπώς η μαθηματική αριθμητική επίλυση όπως περιγράφεται στο Σχήμα 5.6 είναι ορθή και δίδει τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση n_0 αναφέρεται στον συνολικό αριθμό σωματιδίων με την συγκεκριμένη διάμετρο, ανεξαρτήτως της κλάσης στην οποία ανήκουν.



Σχήμα 5.7: Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων [nop]; (i) στο χρόνο (a,b,c) για x = 0.1 m, x = 0.3m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο t = 50 hr, t = 400 hr, t = 500 hr, αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (κυκλικά σύμβολα) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός αντιστρέψιμης προσκόλλησης είναι σταθερός $r_{k-k*}(r) = 0.1252$ 1/hr και ανεξάρτητος του μεγέθους σωματιδίων. Είναι δε κοινός και για τα δυο μοντέλα. Εδώ $r_{k*}(r) = 0.03$ 1/hr και $t_p = 450$ hr.

5.6.2 Εκτέλεση αριθμητικού μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων

Έχοντας πλέον ελέγξει την ορθότητα του μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων είναι δυνατή η πραγματοποίηση προσομοιώσεων ώστε να διερευνηθεί σε βάθος το φαινόμενο αυτό. Πράγματι χρησιμοποιώντας τον υδροφορέα Aquifer-I και νανοσωματίδια διαμέτρου $d_1=20 \mathrm{x} 10^{-9} \mathrm{m} (t_p=450 \mathrm{~hr})$ (βλέπε Πίνακας 5.1) επιλύθηκε το μαθηματικό μοντέλο μεταφοράς κάτω από συνθήκες αντιστρέψιμης προσκόλλησης, στο οποίο ο ρυθμός $r_{k-k*}(r)$ για τις διαφορετικές κλάσεις υπολογίσθηκε από την CFT

εξ. (4.11)-(4.23). Ομοίως για τον ίδιο υδροφορέα και για τις ίδιες συνθήκες έγινε επίλυση και του κλασσικού μοντέλου μεταφοράς βιοκολλοειδών Katzourakis and Chrysikopoulos (2015) στο οποίο αυτή την φορά ο ρυθμός προσχόλλησης τέθηκε $r_{k-k*^{(r)}}=0.1252$ $1/{
m hr}.$ Αυτή η τιμή δεν είναι τυχαία αλλά αντιστοιχεί στην τιμή προσκόλλησης της πρώτης κλάσης νανοσωματιδίων με $d_1{=}20~{
m nm}$. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φαίνονται στα Σχήματα 5.8-5.11. Πιο αναλυτικά στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται συγκεντρώσεις αιωρουμένων νανοσωματιδίων (i) στο χρόνο Σ χήμα 5.8a,b,c για x = 0.1m, x = 0.3 m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο Σχήμα 5.8d,e,f για χρόνο t = 50, t = 400 hr χαι $t = 500 \ {
m hr}$, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εμφανίζεται να φτάνει στην συγκέντρωση ισορροπίας πιο σύντομα από ότι το απλό μοντέλο μεταφοράς. Αντίθετα αφού παρέλθει ο χρόνος στον οποίο η πηγή είναι ενεργή, t_p , το δεύτερο μοντέλο εμφανίζει υστέρηση χαι τα νανοσωματίδια εξέρχονται πλήρως από τον υδροφορέα σε μεγαλύτερους χρόνους σε σχέση με το πρώτο μοντέλο (βλέπε Σχήμα 5.8a,b,c). Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη διότι σύμφωνα με την θεωρεία CFT καθώς αυξάνεται η διάμετρος των κλάσεων (προκύπτουν όλο και μεγαλύτερες κλάσεις εξαιτίας της συσσωμάτωσης) ο ρυθμός προσχόλλησης $r_{k-k*^{(r)}}$ μειώνεται (βλέπε Σχήμα 5.13). Συνεπώς λιγότερα νανοσωματίδια προσχολλώνται στο στερεό πορώδες οπότε πιο σύντομα προσεγγίζεται η κατάσταση ισορροπίας. Ταυτόχρονα όμως υπάρχει και μικρότερη συγκράτηση νανοσωματιδίων εντός του υδροφορέα και για αυτό όταν παρέλθει ο χρόνος που η πηγή είναι ενεργή η συγκέντρωση στην έξοδο μηδενίζεται συντομότερα. Αυτή η αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ διαμέτρου και ρυθμού προσκόλλησης δεν ισχύει επ'αόριστον αλλά ισχύει στην περιοχή των κλάσεων που ελέχθησαν στην παρούσα εργασία (20-150 nm) (βλέπε Σχήμα 5.13).

Στο Σχήμα 5.9 απεικονίζονται οι χρόνο-ιστορίες των αριθμητικών συγκεντρώσεων n_k $[nop/m^3]$ αιωρουμένων νανοσωματιδίων για τρεις διαφορετικές κλάσεις Σ χήμα 5.9a,b,c με διάμετρο d_k =20 nm, d_k =40 nm, και d_k =61 nm, αντίστοιχα, στον χρόνο. Ακόμα για κάθε κλάση δίνονται αποτελέσματα σε τρεις διαφορετικές θέσεις στον υδροφορέα: x=0.1 m (συνεχής γραμμή), x=0.3 (διακεκομμένη γραμμή) ${
m m}$ και $x{=}0.6~{
m m}$ (γραμμή από τελείες). Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της προσομοίωσης είναι αντίστοιχα με αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 5.8. Παρατηρείται συνεπώς στο Σχήμα 5.9 ότι για την ίδια θέση στον χώρο και για σχετικά μικρούς χρόνους, καθώς αυξάνεται η κλάση των νανοσωματιδίων τόσο μειώνεται η συγκέντρωση τους (σύγκριση μεταξύ Σχήμα 5.9a, Σχήμα 5.9b, Σχήμα 5.9c). Κάτι που είναι αναμενόμενο χαθώς η συσσωμάτωση, εξ. (5.2), μετατρέπει διαδοχιχά μονομερή νανοσωματίδια σε διμερή, τριμερή χτλ. Καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο όλο χαι περισσότερα σωματίδια αυξάνουν την κλάση που ανήκουν αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις των μεγαλυτέρων κλάσεων και μειώνοντας αυτές των μικρότερων. Μια σημαντική σημείωση ακόμα είναι ότι συγκρίνοντας το Σχήμα 5.9a με το Σ χήμα $5.9\mathrm{b,c}$ παρατηρείται ότι τα μιχρότερα σωματίδια ($d_k{=}20~\mathrm{nm}$) έχουν μεγαλύτερες συγχεντρώσεις κοντά στην πηγή, στα ανάντη του υδροφορέα (x=0.1 m) και μικρότερες στο τέλος του (x=0.6 m)(βλέπε Σ χήμα 5.9a). Αντίθετα τα μεγαλύτερα σωματίδια ($d_k{=}61~{
m nm}$) έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις κοντά στην πηγή (x = 0.1 m) από ότι στο τέλος του υδροφορέα (x = 0.6 m) (βλέπε Σχήμα 5.9c). Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη χαθώς όσο περισσότερη ώρα βρίσχεται ένα σωματίδιο εντός του υδροφορέα και ταξιδεύει τόσο πιο πιθανό είναι να υποστεί συσσωμάτωση και να αυξήσει την κλάση του. Συνεπώς για μικρούς χρόνους τα νανοσωματίδια δεν έχουν προλάβει να μεταφερθούν μακρυά από την πηγή και έτσι διατηρούν μικρές κλάσεις ενώ για μεγαλύτερους χρόνους έχουν φτάσει πιο κοντά στο τέλος του υδροφορέα και είναι πιθανό να έχουν αυξήσει την κλάση τους.



Σχήμα 5.8: Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων; (i) στο χρόνο (a,b,c) για x = 0.1 m, x = 0.3 m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο t = 50 hr, t = 400 hr, t = 500 hr, αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (διακεκομμένες γραμμές) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός αντιστρέψιμης προσκόλλησης είναι $r_{k-k*(r)} = 0.1252 \ 1/hr$ για το απλό μοντέλο, ενώ η τιμή του μεταβάλλεται στο μοντέλο των νανοσωματιδίων, ξεκινώντας όμως από την τιμή $r_{k-k*(r)} = 0.1252 \ 1/hr$ για την πρώτη κλάση (ενώ οι υπόλοιπες φάσεις περιγράφονται από την θεωρεία CFT). Εδώ $r_{k*(r)-k} = 0.03 \ 1/hr$ και $t_p = 450$ hr.



Σχήμα 5.9: Παρουσιάζονται αποτελέσματα αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_k \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων νανοσωματιδίων για τρεις διαφορετικές κλάσεις (a,b,c) με διάμετρο $d_k=20$ nm, $d_k=40$ nm, και $d_k=61$ nm, αντίστοιχα, στον χρόνο. Επιπλέον για κάθε κλάση δίνονται αποτελέσματα σε τρεις διαφορετικές θέσεις στον χώρο: x=0.1 m, x=0.3 m και x=0.6 m. Το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εφαρμόσθηκε στον Aquifer-I με ρυθμό αντιστρέψιμης προσκόλλησης της πρώτης κλάσης να είναι $r_{k-k*}^{(r)}=0.1252 \ 1/hr$, ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός των υπολοίπων κλάσεων δίνεται από την θεωρεία CFT. Εδώ $r_{k*}^{(r)}_{-k}=0.03 \ 1/hr$ και $t_p=450$ hr.

Συνεχίζοντας παρουσιάζονται επιπλέον αποτελέσματα από την εκτέλεση του μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων στον υδροφορέα Aquifer-I σε συνθήκες αντίστοιχες όπως περιγράφησαν και για το Σχήμα 5.8. Έτσι στο Σχήμα 5.10 απεικονίζονται αποτελέσματα αριθμητικών συγκεντρώσεων n_k $[nop/m^3]$ αιωρουμένων νανοσωματιδίων για έξι διαφορετικές κλάσεις με διάμετρο $d_k=20$ nm, $d_k=40$ nm, $d_k=55$ nm, $d_k=67$ nm, $d_k=79$ nm, και $d_k=90$ nm, αντίστοιχα, στον χρόνο, στην θέση με x = 0.3m. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλες οι κλάσεις έχουν παρόμοια μορφή στο χρόνο ενώ όσο αυξάνεται η διάμετρος της κλάσης τόσο μειώνεται και η αντίστοιχη συγκέντρωση της. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα που αναφέρθησαν στο Σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.10: Παρουσιάζονται αποτελέσματα αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_k \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων νανοσωματιδίων για έξι διαφορετικές κλάσεις με διάμετρο d_k =20 nm, d_k =40 nm, d_k =55 nm, d_k =67 nm, d_k =79 nm, και d_k =90 nm, αντίστοιχα, στον χρόνο, στην θέση με x=0.3 m. Το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εφαρμόσθηκε στον Aquifer-I με ρυθμό αντιστρέψιμης προσκόλλησης της πρώτης κλάσης να είναι $r_{k-k*(r)}$ =0.1252 1/hr, ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός των υπολοίπων κλάσεων δίνεται από την θεωρεία CFT. Σημειώνεται ότι ο κατακόρυφος άξονας των συγκεντρώσεων είναι λογαριθμικός. Εδώ $r_{k*(r)-k}$ =0.03 1/hr και t_p =450 hr.

Με σκοπό την ευκολότερη περιγραφή του φαινομένου της συσσωμάτωσης ορίζεται ο λόγος nRatio:

$$nRatio = \frac{\sum_{k=2}^{k_{max}} N_k}{N_1} \tag{5.40}$$

όπου k_{max} [#] είναι ο αριθμός όλων των κλάσεων; N_1 [nop] είναι ο αριθμός αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων που ανήκουν στην πρώτη κλάση; N_k [nop] είναι ο αριθμός αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων που ανήκουν στην k κλάση; Ο λόγος nRatio δείχνει τι ποσοστό νανοσωματιδίων ανήκει στην πρώτη κλάση σε σχέση με τον αριθμό των σωματιδίων που ανήκουν σε όλες τις υπόλοιπες κλάσεις, σε κάθε διαφορετική θέση στο χώρο. Είναι ένα κριτήριο που περιγράφει σε τι έκταση έχει προχωρήσει η συσσωμάτωση.

Στο Σχήμα 5.11 απειχονίζονται οι χρόνο-ιστορίες του λόγου nRatio (εξ. (5.40)) στο χρόνο, για τρεις διαφορετικές θέσεις (βλέπε Σχήμα 5.11a): x=0.1 m, x=0.3 m και x=0.6 m, στον χώρο, για τρεις διαφορετιχούς χρόνους (βλέπε Σχήμα 5.11b): t = 100 hr, t = 400 hr και t = 550 hr. Το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εφαρμόσθηχε στον Aquifer-I με ρυθμό αντιστρέψιμης προσχόλλησης της πρώτης κλάσης να είναι $r_{k-k*^{(r)}}=0.1252~1/{
m hr},$ ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός των μεγαλυτέρων κλάσεων δίνεται από την θεωρεία CFT. Τα υπόλοιπα χαραχτηριστιχά της προσομοίωσης είναι αντίστοιχα με αυτά που περιγράφησαν στο Σχήμα 5.8. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.11a καθώς αυξάνεται η απόσταση από την αρχή του υδροφορέα αυξάνεται η μετατροπή των μονομερών σε σωματίδια μεγαλύτερης κλάσης. Ακόμα για χρόνο $t = t_p = 450$ hr υπάρχει μια απότομη αύξηση του λόγου nRatio ακολουθούμενη από μια ισχυρή μείωση του. Αυτή η αύξηση οφείλεται στο ότι όταν σταματήσει η πηγή να παρέχει νανοσωματίδια τότε τα προσχολλημένα επάνω στον υδροφορέα νανοσωματίδια αποχολλώνται χαι λαμβάνουν αιωρούμενη φάση. Εδώ σημειώνεται ότι αν χαι ο ρυθμός αποχόλλησης νανοσωματιδίων είναι ο ίδιος για όλες τις κλάσεις $r_{k*^{(r)}-k}$ =0.03 $1/{
m hr}$, η αποκόλληση συσσωματωμάτων μεγαλύτερης κλάσης προσθέτει στην αιωρούμενη φάση περισσότερα μονομερή από ότι η αποκόλληση μια μικρότερης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της συγκέντρωσης μονομερών μεγαλύτερων χλάσεων που με την σειρά του οδηγεί σε αύξηση του λόγου nRatio. Εν συνεχεία στο Σχήμα 5.11b παρατηρείται ότι η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων έχει εξελιχθεί σε μεγαλύτερο βαθμό προς τα κατάντη του υδροφορέα, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους η συγκέντρωση των σωματιδίων που ανήκουν σε μεγαλύτερες κλάσεις αυξάνεται. Τονίζεται ότι η πηγή υπάρχει στην θέση x = 0.09 m και γι' αυτό το λόγο ο λόγος nRatio είναι μικρότερος στην θέση αυτή σε σχέση αντίστοιχες τιμές στα ανάντη ή κατάντη (βλέπε Σχήμα 5.11b για t = 400, 500 hr).

Με σχοπό την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της προσχόλλησης των νανοσωματιδίων στο στερεό πορώδες πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μεταφοράς νανοσωματιδίων στο υδροφορέα Aquifer-Ι κάτω από συνθήκες μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης. Χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια διαμέτρου $d_1=20x10^{-9}$ m ($t_p = 450$ hr) (βλέπε Πίναχας 5.1) και επιλύθηκε το μαθηματικό μεταφοράς, στο οποίο οι ρυθμοί $r_{k-k*(r)}=0$ 1/hr, $r_{k*(r)-k}=0$ 1/hr μηδενίστηκαν και ο ρυθμός $r_{k-k*(i)}$ για τις διαφορετικές κλάσεις υπολογίσθηκε από την CFT εξ. (4.11)-(4.23). Ομοίως για τον ίδιο υδροφορέα και για τις ίδιες συνθήχες έγινε επίλυση και του κλασσικού μοντέλου μεταφοράς βιοχολλοειδών Katzourakis and Chrysikopoulos (2015) στο οποίο αυτή την φορά ο ρυθμός μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης τέθηκε $r_{k-k*(i)}=0.1252$ 1/hr. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί στην τιμή προσχόλλησης της πρώτης κλάσης νανοσωματιδίων με $d_1=20$ nm. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φαίνονται στο Σχήμα 5.12a,b,c για x = 0.1 m, x = 0.3m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο Σχήμα 5.12d,e,f για χρόνο t = 50, t = 400 hr και t = 500 hr, αντίστοιχα. Η σύγχριση μεταξύ των προσομοιώσεων αντιστρέψιμης και μη



Σχήμα 5.11: Παρουσιάζεται ο λόγος nRatio στο χρόνο (a) για τρεις διαφορετικές θέσεις: x = 0.1 m (διακεκομμένη γραμμή), x = 0.3 m (διακεκομμένη γραμμή με τελείες), x = 0.6 m (συνεχή γραμμή) και στον χώρο (b) για τρεις διαφορετικούς χρόνους: t = 100 hr (διακεκομμένη γραμμή), t = 400 hr (διακεκομμένη γραμμή με τελείες) και t = 550 hr (συνεχή γραμμή). Το μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων εφαρμόσθηκε στον Aquifer-I με ρυθμό αντιστρέψιμης προσκόλλησης της πρώτης κλάσης να είναι $r_{k-k*(r)} = 0.1252$ 1/hr, ενώ ο αντίστοιχος ρυθμός των υπολοίπων κλάσεων δίνεται από την θεωρεία CFT. Εδώ $r_{k*(r)-k} = 0.03$ 1/hr και $t_p = 450$ hr.

αντιστρέψιμης προσχόλλησης Σχήμα 5.8 χαι Σχήμα 5.12, αντίστοιχα, φανερώνει το σπουδαίο ρόλο που διαδραματίζει η προσκόλληση στην μεταφορά ρύπων στο υπέδαφος. Στην περίπτωση αντιστρέψιμης προσχόλλησης χαι για τα δυο μοντέλα (απλό μοντέλο χαι μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων) μεταφοράς θα έρθει χρονική στιγμή στην κατάσταση ισορροπίας όπου θα έχουν ίδια συγκέντρωση νανοσωματιδίων (βλέπε Σχήμα 5.8a,b,c για $t \approx 440$ hr). Αντίθετα χάτι τέτοιο δεν θα γίνει ποτέ για την περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσκόλλησης (βλέπε Σχήμα 5.8a,b,c). Αυτό συμβαίνει επειδή στην περίπτωση της αντιστρέψιμης προσχόλλησης, ο ρυθμός προσχόλλησης μειώνεται με το χρόνο χαθώς υπάρχει ταυτόχρονα και αποκόλληση νανοσωματιδίων (βλέπε εξ. (5.6)). Η μείωση του ρυθμού αυτού θα συνεχίζεται μέχρι την κατάσταση ισορροπίας όπου και θα μηδενιστεί αφού όσα νανοσωματίδια προσχολλώνται τόσα θα αποχολλώνται. Συνεπώς ότι επίδραση θα έχει η διαφορά προσχόλλησης μεταξύ των χλάσεων διαφορετιχής διαμέτρους, αυτή θα μηδενιστεί χαι τα δυο μοντέλα μεταφοράς (απλό μοντέλο και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων) θα αποκτήσουν την ίδια τιμή συγκέντρωσης. Κάτι τέτοιο δεν μπορεί να συμβεί στην περίπτωση μη αντιστρέψιμης προσχόλλησης. Οι διαφορετιχές χλάσεις θα έχουν διαφορετική συντελεστή $r_{k-k*^{(i)}}$ και ο ρυθμός προσκόλλησης θα επιδρά με διαφορετικό τρόπο στα δυο μοντέλα μεταφοράς. Αυτή η παρατήρηση είναι πολύ σημαντική καθώς δείχνει ότι η συσσωμάτωση μπορεί να καλυφθεί σε μερικές περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσρόφησης. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν εξαχθεί στο Κεφάλαιο 4, όπου η αντιστρέψιμη προσχόλληση μπορούσε αποχρύψει τις επιδράσεις της



γεωχημικής ετερογένειας του υδροφορέα.

Σχήμα 5.12: Παρουσιάζονται αποτελέσματα των αριθμητικών συγκεντρώσεων $n_1 \ [nop/m^3]$ αιωρουμένων μονομερών νανοσωματιδίων; (i) στο χρόνο (a,b,c) για x = 0.1 m, x = 0.3 m και x = 0.6 m αντίστοιχα, (ii) στον χώρο (d,e,f) για χρόνο t = 50 hr, t = 400 hr, t = 500 hr, αντίστοιχα των δύο μοντέλων μεταφοράς. Απλό μοντέλο μεταφοράς ρύπων (διακεκομμένες γραμμές) (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015) και μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων (συνεχείς γραμμές). Ο ρυθμός προσκόλλησης είναι $r_{k-k*^{(i)}} = 0.1252$ 1/hr για το απλό μοντέλο, ενώ η τιμή του μεταβάλλεται στο μοντέλο των νανοσωματιδίων, ξεκινώντας όμως από την τιμή $r_{k-k*^{(i)}} = 0.1252$ 1/hr για την πρώτη κλάση (ενώ οι υπόλοιπες κλάσεις περιγράφονται από την θεωρεία CFT). Εδώ $r_{k-k*^{(r)}} = 0$ 1/hr, $r_{k*^{(r)}-k} = 0$ 1/hr και $t_p = 450$ hr.

Τέλος παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13 οι υπολογισμοί του ρυθμού προσχόλλησης, r_{k-k^*} , απο την

θεωρεία CFT εξ. (4.11)-(4.23), χρησιμοποιώντας σταθερές που παρέχονται (βλέπε Πίναχας 5.1), σαν συνάρτηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων. Για την περιοχή μελέτης 20 nm $< d_k < 150$ nm είναι φανερό ότι χαθώς αυξάνεται η διάμετρος ο ρυθμός προσχόλλησης μειώνεται μονότονα. Φυσιχά για μεγαλύτερα μεγέθη νανοσωματιδίων αυτό δεν ισχύει.



Σχήμα 5.13: Παρουσιάζονται ρυθμοί προσχόλλησης νανοσωματιδίων επάνω στο πορώδες του υδροφορέα, r_{k-k^*} , σαν συνάρτηση της διαμέτρου των σωματιδίων που προσχολλώνται: (a) 20 nm $< d_k < 150$ nm, (b) 20 nm $< d_k < 3000$ nm. Οι υπολογισμοί βασίζονται στην θεωρεία CFT (βλέπε εξ. (4.11)-(4.23)) χρησιμοποιώντας φυσιχές σταθερές που παρέχονται (βλέπε Πίναχας 5.1).

5.7 Σύνοψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μεταφορά νανοσωματιδίων στο υπέδαφος. Λαμβάνοντας υπόψη την επιπλέον διεργασία συσσωμάτωσης που λαμβάνει μέρος, κατασκευάστηκε ένα καινούριο μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων στο υπέδαφος. Αυτό ενσωματώνει τις διεργασίες μεταγωγής, διασποράς, προσκόλλησης (αντιστρέψιμης και μη αντιστρέψιμης) και συσσωμάτωσης. Η θεωρία DLVO χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν υπόψη οι πιθανές απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συσσωματωμάτων επιτρέποντας την προσομοίωση τόσο της περιορισμένης συσσωμάτωσης αντιδράσεως (RCLA) όσο και της περιορισμένης συσσωμάτωσης διάχυσης (Diffusion Limited Aggregation, DLA). Στην παρούσα εργασία οι διεργασίες μεταφοράς και προσχόλλησης αποσυνδέθηκαν από τη διαδικασία συσσωμάτωσης, χρησιμοποιώντας ένα προσαρμοζόμενο χρονικό βήμα, σύμφωνα με την μέθοδο διαχωρισμού τελεστών SWS η οποία είναι δεύτερης τάξης ακριβής σε χρόνο. Στη συνέχεια, οι αποσυνδεδεμένες διεργασίες επιλύονται χωριστά. Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις δείχνουν ότι:

- Για μικρούς χρόνους και για μια συγκεκριμένη θέση στον χώρο, καθώς αυξάνεται η κλάση των νανοσωματιδίων τόσο μειώνεται η συγκέντρωση τους.
- Καθώς αυξάνεται η απόσταση από την αρχή του υδροφορέα, αυξάνεται και η παρουσία νανοσωματιδίων μεγαλύτερης κλάσης.
- Σε όλο το μήχος του υδροφορέα χαθώς αυξάνεται ο χρόνος, η συγκέντρωση των σωματιδίων που ανήκουν σε μεγαλύτερες χλάσεις αυξάνεται.
- 4. Η συσσωμάτωση μπορεί να συγκαλυφθεί σε μερικές περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσρόφησης.
- 5. Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε, με επιτυχία έλυσε το μοντέλο μεταφοράς-συσσωμάτωσης

Όλα τα παραπάνω φανερώνουν ότι η συσσωμάτωση διαδραματίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στην μεταφορά των νανοσωματιδίων και για αυτό δεν θα πρέπει να αγνοείται.

Παράμετρος	Τιμή (μονάδες)	Βιβλιογραφική αναφορά
$\overline{U_x}$	$3 imes 10^{-2}~({ m m/hr})$	Chrysikopoulos et al. (2012)
D_x	$3 \times 10^{-3} \ (m^2/hr)$	-
θ	0.42 (-)	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
t_p	450 (hr)	-
A_{123}	$9.72 \times 10^{-14} \; (\mathrm{kg} \; m^2 / hr^2)$	Murray and Parks (1978)
k_B	$1.78 \times 10^{-16} \; (\mathrm{kg} \; m^2/(hr^2K))$	-
d_1	$20 \times 10^{-9} (m)$	-
d_c	6×10^{-4} (m)	-
ζ	1.6 (-)	-
D_F	1 (-)	-
$ ho_b$	$1.42 \times 10^3 \ (kg/m^3)$	Walshe et al. (2010)
ρ_s	$1.61 \times 10^3 \ (kg/m^3)$	- · · · ·
ρ_w	$9.997 \times 10^2 \ (kg/m^3)$	-
μ_w	$3.2 \; ({ m kg}/({ m m hr}))$	-
Т	298 (K)	-
α	0.0037 (-)	Syngouna and Chrysikopoulos (2011)
g	$1.271{ imes}10^8~(m/hr^2)$	-
L_x	0.6 (m)	-
L_{x0}	0.09 (m)	-
n_x	75 (cells)	-
F_0	$10^9~(nop/(m^3\cdot hr))$	-
dt	0.25~(hr)	-
	Μεταφορά με αντιστρέ	ψιμη προσκόλληση
$\overline{r_{k-k*^{(r)}}}$	$0.1252~(1/{ m hr})$	εξ. (4.12)
$r_{k*(r)-k}$	$0.03~(1/{ m hr})$	Vasiliadou and Chrysikopoulos (2011)
$r_{k-k*^{(i)}}$	$0~(1/{ m hr})$	-
	Μεταφορά με μη αντιστρ	
$\overline{r_{k-k*^{(r)}}}$	$0~(1/{ m hr})$	-
$r_{k*^{(r)}-k}$	$0~(1/{ m hr})$	-
$r_{k-k*^{(i)}}$	$0.1252~(1/{ m hr})$	-

Πίναχας 5.1: Παράμετροι μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων.

Βιβλιογραφία

- Χρυσιχόπουλος, Κ. Β. (2013). Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. ΤΖΙΟΛΑ.
- Arosio, P., Rima, S., Lattuada, M., and Morbidelli, M. (2012). Population balance modeling of antibodies aggregation kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(24):7066–7075.
- Axford, S. D. T. (1997). Aggregation of colloidal silica: Reaction-limited kernel stability ratio and distribution moments. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93(2):303–311.
- Bales, R. C., Hinkle, S. R., Kroeger, T. W., Stocking, K., and Gerba, C. P. (1991). Bacteriophage Adsorption during Transport through Porous Media: Chemical Perturbations and Reversibility. *Environmental Science and Technology*, 25(12):2088–2095.
- Barry, D., Bajracharya, K., Crapper, M., Prommer, H., and Cunningham, C. (2000). Comparison of split-operator methods for solving coupled chemical non-equilibrium reaction/groundwater transport models. *Mathematics and Computers in Simulation*, 53(1-2):113–127.
- Batu, V. (2006). Applied flow and solute transport modeling in aquifers: fundamental principals and analytical and numerical methods.
- Benn, T. M. and Westerhoff, P. (2008). Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environmental science & technology*, 42(11):4133–4139.
- Black, C. (2006). Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans volume 93.
- Bonnemann, H. and Richards, R. M. (2001). Nanoscopic metal particles synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, pages 2455–2480.
- Botchev, M. A. (2004). Testing weighted splitting schemes on a one-column transport-chemistry model. Int. J. Environment and Pollution, 22(1/2):3–16.
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., and Surampalli, R. Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge Evidence and impacts.
- Carrayrou, J., Mosé, R., and Behra, P. (2004). Operator-splitting procedures for reactive transport and comparison of mass balance errors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68(3-4):239–268.
- Chen, G., Liu, X., and Su, C. (2011). Transport and retention of TiO2 rutile nanoparticles in saturated porous media under low-ionic-strength conditions: Measurements and mechanisms. *Langmuir*, 27(9):5393–5402.
- Chowdhury, I., Hong, Y., Honda, R. J., and Walker, S. L. (2011). Mechanisms of TiO2 nanoparticle transport in porous media: Role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2):548–555.
- Chrysikopoulos, C. V., Syngouna, V. I., Vasiliadou, I. A., and Katzourakis, V. E. (2012). Transport of Pseudomonas putida in a 3-D Bench Scale Experimental Aquifer. *Transport in Porous Media*, 94(3):617–642.

- Compère, F., Porel, G., and Delay, F. (2001). Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 49(1-2):1–21.
- DeBorde, D. C., Woessner, W. W., Kiley, Q. T., and Ball, P. (1999). Rapid transport of viruses in a floodplain aquifer. *Water Research*, 33(10):2229–2238.
- Domingos, R. F., Tufenkji, N., and Wilkinson, K. J. (2009). Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: Role of a fulvic acid. *Environmental Science and Technology*, 43(5):1282–1286.
- Elimelech, M. and O'Melia, C. R. (1990). Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media. Environmental Science and Technology, 24(10):1528–1536.
- Family, F., Meakin, P., and Vicsek, T. (1985). Cluster size distribution in chemically controlled cluster-cluster aggregation. *The Journal of chemical physics*, 83(8):4144–4150.
- Fang, J., quan Shan, X., Wen, B., ming Lin, J., and Owens, G. (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*, 157(4):1101–1109.
- Feder, J. (1988). Fractals New York.
- Feke, D., Prabhu, N., Adin Mann Jr., J., and Adin Mann III, J. (1984). A Formulation of the Short-Ranged Repulsion between Spherical Colloid Particles. *Journal of Physical Chemistry*, 88(23):5735–5739.
- Gaudreault, R., Di Cesare, N., Van De Ven, T. G., and Weitz, D. A. (2015). Structure and Strength of Flocs of Precipitated Calcium Carbonate Induced by Various Polymers Used in Papermaking. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(24):6234–6246.
- Giese R.F. and van Oss, C. J. (2002). Colloid and surface properties of clays and related minerals. Marcel Dekker Inc. New York, pages 119–139.
- Godinez, I. G. and Darnault, C. J. G. (2011). Aggregation and transport of nano-TiO2 in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Research*, 45(2):839–851.
- Goldberg, E., Scheringer, M., Bucheli, T. D., and Hungerbühler, K. (2014). Critical Assessment of Models for Transport of Engineered Nanoparticles in Saturated Porous Media. *Environmental Science & Technology*, 48(21):12732–12741.
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., and Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology*, 43(24):9216–9222.
- Gouy, G. (1910). Sur la constitution de la charge electriquea la surface, d'un elecrolyte. *Journal of Physical Chemistry*, 9:457–467.

- Gregory, J. (1981). Approximate expressions for retarded van der waals interaction. Journal of Colloid and Interface Science, 83(1):138–145.
- Guzman, K. A., Finnegan, M. P., and Banfield, J. F. (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, 40(24):7688–7693.
- Heidmann, I. (2013). Metal oxide nanoparticle transport in porous media an analysis about (un)certainties in environmental research. *Journal of Physics: Conference Series*, 429:012042.
- Hogg, R., Healy, T. W., and Fuerstenau, D. W. (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. Transactions of the Faraday Society, 62:1638.
- Israelachvili, J. (1992). Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, London, 2nd edition.
- Jaisi, D. P., Saleh, N. B., Blake, R. E., and Elimelech, M. (2008). Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: Filtration mechanisms and reversibility. *Environmental Science and Technology*, 42(22):8317–8323.
- Kanney, J. F., Miller, C. T., and Kelley, C. T. (2003). Convergence of iterative split-operator approaches for approximating nonlinear reactive problems. *Advances in Water Resources*, 26(3):247–261.
- Katzourakis, V. E. and Chrysikopoulos, C. V. (2014). Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: Application to experimental data. Advances in Water Resources, 68:62–73.
- Katzourakis, V. E. and Chrysikopoulos, C. V. (2015). Modeling dense-colloid and virus cotransport in three-dimensional porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 181:102–113.
- Kinoshita, T., Bales, R. C., Maguire, K. M., and Gerba, C. P. (1993). Effect of pH on bacteriophage transport through sandy soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14(1):55–70.
- Kinzelbach, W., Schäfer, W., and Herzer, J. (1991). Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers. *Water Resources Research*, 27(6):1123–1135.
- Köhler, A. R. and Som, C. (2008). Environmental and Health Implications of Nanotechnology— Have Innovators Learned the Lessons from Past Experiences?
- Lanser, D. and Verwer, J. G. (1999). Analysis of operator splitting for advection-diffusion-reaction problems from air pollution modelling. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 111(1-2):201–216.
- Lattuada, M., Sandkühler, P., Wu, H., Sefcik, J., and Morbidelli, M. (2003). Aggregation kinetics of polymer colloids in reaction limited regime: experiments and simulations. Advances in colloid and interface science, 103(1):33–56.
- Lebovka, N. I. (2014). Aggregation of charged colloidal particles.

- Lee, D. G., Bonner, J. S., Garton, L. S., Ernest, A. N., and Autenrieth, R. L. (2000). Modeling coagulation kinetics incorporating fractal theories: A fractal rectilinear approach. *Water Research*, 34(7):1987–2000.
- Lin, M. Y., Klein, R., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., and Meakin, P. (1990). The structure of fractal colloidal aggregates of finite extent. *Journal of Colloid And Interface Science*, 137(1):263–280.
- Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., and Meakin, P. (1989). Universality in colloid aggregation. *Nature*, 339(6223):360–362.
- Litton, G. M. and Olson, T. M. (1996). Particle size effects on colloid deposition kinetics: Evidence of secondary minimum deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107:273–283.
- Liu, H. H., Surawanvijit, S., Rallo, R., Orkoulas, G., and Cohen, Y. (2011). Analysis of nanoparticle agglomeration in aqueous suspensions via constant-number Monte Carlo simulation. *Environmental Science and Technology*, 45(21):9284–9292.
- Loveland, J. P., Ryan, J. N., Amy, G. L., and Harvey, R. W. (1996). The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 107, pages 205–221.
- Mueller, N. C. and Nowack, B. (2008). Exposure modelling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental science & technology*, 42(12):44447–53.
- Murray, J. and Parks, G. (Washington, DC, 1978). Particulates in water: characterization, fate, effects and removal. in: Kavanaugh, m.c., leckie, j.o. (eds.), adv. chem. ser., 189. *American Chemical Society*.
- Nicoud, L., Arosio, P., Sozo, M., Yates, A., Norrant, E., and Morbidelli, M. (2014). Kinetic analysis of the multistep aggregation mechanism of monoclonal antibodies. *Journal of Physical Chemistry* B.
- Norde, W. (2003). Colloids and interfaces in life sciences.
- Nowack, B. and Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment.
- Phenrat, T., Kim, H. J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R. D., and Lowry, G. V. (2009). Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymermodified Fe0 nanoparticles in sand columns. *Environmental Science and Technology*, 43(13):5079– 5085.
- Pieper, A. P., Ryan, J. N., Harvey, R. W., Amy, G. L., Illangasekare, T. H., and Metge, D. W. (1997). Transport and recovery of bacteriophage PRD1 in a sand and gravel aquifer: Effect of sewage-derived organic matter. *Environmental Science and Technology*, 31(4):1163–1170.

- Rajagopalan, R. and Tien, C. (1976). Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal*, 22(3):523–533.
- Redman, J. A., Grant, S. B., Olson, T. M., Hardy, M. E., and Estes, M. K. (1997). Filtration of recombinant norwalk virus particles and bacteriophage MS2 in quartz sand: Importance of electrostatic interactions. *Environmental Science and Technology*, 31(12):3378–3383.
- Reerink, H. and Overbeek, J. T. G. (1954). The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols. *Discussions of the Faraday Society*, 18:74.
- Ruckenstein, E. and Prieve, D. C. (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal*, 22(2):276–283.
- Ryan, J. and Gschwend, P. M. (1994). Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164:21–34.
- Ryan, J. N., Elimelech, M., Ard, R. A., Harvey, R. W., and Johnson, P. R. (1999). Bacteriophage PRD1 and silica colloid transport and recovery in an iron oxide-coated sand aquifer. *Environmental Science and Technology*, 33(1):63–73.
- Sabelfeld, K. and Kolodko, A. (2002). Stochastic Lagrangian models and algorithms for spatially inhomogeneous Smoluchowski equation. *Mathematics and Computers in Simulation*, 61(2):115–137.
- Sandkühler, P., Sefcik, J., and Morbidelli, M. (2004). Kinetics of aggregation and gel formation in concentrated polystyrene colloids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):20105–20121.
- Schmitt, A., Odriozola, G., Moncho-Jorda, A., Callejas-Fernandez, J., Martinez-Garcia, R., and Hidalgo-Alvarez, R. (2000). Multiple contact kernel for diffusionlike aggregation. *Physical Review* E, 62(6):8335.
- Shamir, U. Y. and Harleman, D. R. F. (1967). Numerical solutions for dispersion in porous mediums. Water Resources Research, 3(2):557–581.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. (1998). Three-dimensional analytical models for virus transport in saturated porous media. *Transport in Porous Media*, 30(1):87–112.
- Sim, Y. and Chrysikopoulos, C. V. (1999). Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources*, 22(5):507–519.
- Smoluchowski, M. V. (1916). Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung. Annalen der Physik, 353(24):1103–1112.
- Solovitch, N., Labille, J., Rose, J., Chaurand, P., Borschneck, D., Wiesner, M. R., and Bottero, J. Y. (2010). Concurrent aggregation and deposition of TiO2 nanoparticles in a sandy porous media. *Environmental Science and Technology*, 44(13):4897–4902.

- Steefel, C. I. and MacQuarrie, K. T. B. (1996). Approaches to Modeling of Reactive Transport in Porous Media. *Reviews in* ineralogy, 34(1):83–125.
- Strang, G. (1968). On the Construction and Comparison of Difference Schemes. SIAM Journal on Numerical Analysis, 5(3):506–517.
- Sung, H. J., Al-Abed, S. R., and Luxton, T. (2009). Influence of carboxymethyl cellulose for the transport of titanium dioxide nanoparticles in clean silica and mineral-coated sands. *Environmental Science and Technology*, 43(13):4954–4959.
- Syngouna, V. and Chrysikopoulos, C. (2011). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *Journal of Contaminant Hydrolodgy*.
- Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environmental Science and Technology*, 44(12):4539–4544.
- Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004). Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science* and Technology, 38(2):529–536.
- van Oss, C. J., Giese, R., and Costanzo, P. (1990). DLVO and Non-DLVO Interactions in Hectorite. Clays and Clay Minerals, 38(2):151–159.
- van Smoluchowski, M. (1917). Versuch einer mathematischen theorie der koagulation kinetic kolloider losungen. Zeit. Phys. Chem, 92:129–168.
- Vasiliadou, I. A. and Chrysikopoulos, C. V. (2011). Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resources Research*, 47(2).
- Walshe, G. E., Pang, L., Flury, M., Close, M. E., and Flintoft, M. (2010). Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. *Water Research*, 44(4):1255–1269.
- Weitz, D. A. and Lin, M. Y. (1986). Dynamic Scaling of Cluster-Mass Distributions in Kinetic Colloid Aggregation. *Physical Review Letters*, 57(16):2037–2040.
- Weitz, D. A., Lin, M. Y., and Lindsay, H. M. (1991). Universality laws in coagulation. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 10(1-2):133–140.
- Wiesner, M. R., Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D., and Biswas, P. (2006). Assessing the risks of manufactured nanomaterials.
- Wijnen, P. W., Beelen, T. P., Rummens, C. P., and van Santen, R. A. (1991). Diffusion- and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 136(1-2):119–125.

- Wood, T. M. and Baptista, A. M. (1993). A model for diagnostic analysis of estuarine geochemistry. *Water Resources Research*, 29(1):51–71.
- Yoon, R.-H., Flinn, D. H., and Rabinovich, Y. I. (1997). Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. Journal of colloid and interface science, 185(2):363–370.
- Zhang, T., Murphy, M. J., Yu, H., Bagaria, H. G., Yoon, K. Y., Neilson, B. M., Bielawski, C. W., Johnston, K. P., Huh, C., and Bryant, S. L. (2014). Investigation of Nanoparticle Adsorption During Transport in Porous Media. SPE Journal, preprint(preprint):1–11.
- Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P., and Crittenden, J. (2009). Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. *Water Research*, 43(17):4249–4257.

κεφαλαίο 6

Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

6.1 Συμπεράσματα παρούσας διατριβής

Τα αποτελέσματα της ερευνητικής προσπάθειας αυτής δείχνουν την αναγκαιότητα της χρήσης κατάλληλων μοντέλων για την σωστή περιγραφή της μεταφοράς υπό διαφορετικές συνθήκες. Δεν πρέπει να αγνοείται η ταυτόχρονη μεταφορά αλληλοεπιδρόντων σωματιδίων ούτε πρέπει να θεωρείται ώς αμελητέα η επίδραση της βαρύτητας όταν υπάρχουν σωματίδια με σημαντική μάζα και πυκνότητα. Είναι δε απαραίτητη η μελέτη του πορώδους στο οποίο εκτελείται η μεταφορά γιατί η ύπαρξη ετερογένειας μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το όλο φαινόμενο της μεταφοράς. Ακόμα σωματίδια τα οποία εκτελούν μεταφορά αλλά υπόκεινται ταυτόχρονα σε συσσωμάτωση χρειάζονται εξειδικευμένη αντιμετώπιση καθώς υπάρχει σημαντική αλλοίωση τόσο του μέσου μεγέθους των αλλά και των λοιπών χαρακτηριστικών τους. Τέλος οι φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν μέρος στο φαινόμενο της μεταφοράς, όπως είναι η διασπορά η μεταγωγή και η συσσωμάτωση, εξελίσσονται ταυτόχρονα απαιτώντας έτσι για την μοντελοποίηση τους μεγάλα συστήματα διαφορικών εξισώσεων. Συνεπώς είναι πολύ σημαντική η χρήση εξειδικευμένων αριθμητικών μεθόδων που αφενός μειώνουν την πολυπλοκότητα του προβλήματος αλλά και ταυτόχρονα παρέχουν ακριβής λύσεις. Μη χρήση τέτοιων μεθόδων είναι πολύ πιθανό να οδηγήσει σε αδυναμία ή απαίτηση απαγορευτικά μεγάλων χρόνων επίλυσης (χρονικά διαστήματα ενός μηνός μπορεί να απαιτηθούν για ένα σχετικά απλό πρόβλημα).

Τα συμπεράσματα συνοψίζοντας ώς:

- 1. Δεν πρέπει να αγνοείται η ταυτόχρονη μεταφορά αλληλοεπιδρόντων σωματιδίων.
- 2. Δεν πρέπει να θεωρείται ώς αμελητέα η επίδραση της βαρύτητας όταν υπάρχουν σωματίδια με

σημαντική μάζα και πυκνότητα

- 3. Η γεωχημική ετερογένεια του πορώδους αυξάνει την διασπορά των σωματιδίων που μεταφέρονται.
- 4. Η επίδραση της γεωχημική ετερογένεια τους πορώδους στην μεταφορά αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού προσκόλλησης των σωματιδίων.
- 5. Η επίδραση της γεωχημικής ετερογένεια τους πορώδους στην μεταφορά αυξάνεται με την αύξηση της μεταβλητότητας του τυχαίου πεδίου που την περιγράφει.
- Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντιστρέψιμης προσρόφησης η επίδραση της γεωχημική ετερογένειας του πορώδους μπορεί να καταστεί αμελητέα.
- Για μικρούς χρόνους και για μια συγκεκριμένη θέση στον χώρο, καθώς αυξάνεται η κλάση των νανοσωματιδίων μειώνεται η συγκέντρωση τους.
- Καθώς αυξάνεται η απόσταση από την αρχή του υδροφορέα, αυξάνεται και η παρουσία νανοσωματιδίων μεγαλύτερης κλάσης.
- Σε όλο το μήχος του υδροφορέα χαθώς αυξάνεται ο χρόνος, η συγχέντρωση των σωματιδίων που ανήχουν σε μεγαλύτερες χλάσεις αυξάνεται (με την προϋπόθεση ότι η πηγή δεν έχει απενεργοποιηθεί).
- 10. Η διεργασία της συσσωμάτωσης μπορεί να καλυφθεί (καταστεί αμελητέα) σε μερικές περιπτώσεις αντιστρέψιμης προσρόφησης.
- 11. Η αριθμητική επίλυση των προβλημάτων μεταφοράς είναι μεγίστης σημασίας και συνεπώς η χρήση εξελιγμένων υπορουτίνων κρίνεται υποχρεωτική.

6.2 Μελλοντική έρευνα

- Εφαρμογή μοντέλου μεταφοράς βιοχολλοειδών σε γεωχημικά ετερογενές πορώδες μέσο, σε πραγματικά πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας και ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας του.
- Εφαρμογή μοντέλου μεταφοράς νανοσωματιδίων σε πραγματικά πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας και ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας του.
- Στο μοντέλο μεταφοράς νανοσωματιδίων μελέτη για χρήση διαφορετικών πυρήνων συσσωμάτωσης.
- Βελτιστοποίηση μαθηματικών υπορουτίνων ώστε να αυξηθεί το ποσοστό παράλληλου κώδικα με αποτέλεσμα μικρότερους χρόνους επίλυσης.

Appendices
ColloidFit

The ColloidFit is autonomous, modular, multipurpose fitting software for colloid and biocolloid (e.g. viruses and bacteria) fate and transport phenomena in porous media, which is accompanied by an intuitive and easy to use graphical user interface. ColloidFit can simulate the migration of suspended colloid or biocolloid particles in one-dimensional water saturated, homogeneous porous media, with uniform flow, accounting for equilibrium or non-equilibrium attachment onto the solid matrix, as well as gravitational effects. Furthermore, ColloidFit can simulate the attachment of colloids and biocolloids onto solids under batch conditions by using a variety of equilibrium and non-equilibrium models. ColloidFit uses the state of the art fitting software "Pest", which can adjust the model parameters so that discrepancies between model-generated data and the corresponding measurements are reduced to a minimum. ColloidFit is capable of estimating unknown model parameters together with their 95% confidence intervals. The concentration histories are graphed and displayed in real time, allowing the user to overview the fitting progress. ColloidFit has already been used successfully in several research investigations published in the literature.

Fitting the Transport and Attachment of Dense Biocolloids in One–Dimensional Porous Media: ColloidFit

Vasileios E. Katzourakis¹ and Constantinos V. Chrysikopoulos²

The ColloidFit is autonomous, modular, multipurpose curve fitting software for colloid and biocolloid (e.g. viruses and bacteria) fate and transport phenomena in porous media, which is accompanied by an intuitive and easy to use graphical user interface. The initial version of ColloidFit was developed by Sim and Chrysikopoulos



Figure 1. The "Graphing" tab during: (a)-(c) early stages of the fitting process, and (d) when the fitting procedure is successfully completed.

(1995). Because then it was improved several times, now it can simulate: (1) the migration of suspended colloid or biocolloid particles in one-dimensional water saturated, homogeneous porous media with uniform flow, accounting for equilibrium or nonequilibrium attachment onto the solid matrix, as well as gravitational effects; and (2) the attachment of colloids and biocolloids onto solids under batch conditions (Keller et al.

¹Environmental Engineering Laboratory, Civil Engineering Department, Fokionos Street, University of Patras, Patras 26500, Greece

²Corresponding author: School of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Building K1, Chania 73100, Greece; cvc@enveng.tuc.gr

Co od Fit

00	construction in	and the second	a large and	and the second second	ColloidFit++	@All Rights Re	served	016522030	and the second second	And the second second
File Edi	t Help									
Graphing	Fitting Sin	nulation						1.1.1		
K Num	Cexp (t,x)	Weight	Num	Time (t)	Length (x)		Dispersion	Fitted	Min value	Max value
1	4.59e-06	1.00e+00	1	5.00e-03	3.00e+01 ^	D _x	0.2	\checkmark	0.0001	100
2	0.00e+00	1.00e+00	2	1.00e+00	3.00e+01					
3	2.81e-04	1.00e+00	3	2.00e+00	3.00e+01		Forward rate (sorpti	on)	Min value	Max value
4	2.42e-04	1.00e+00	4	3.00e+00	3.00e+01	rj	0.002		0.0001	100
5	0.00e+00	1.00e+00	5	4.00e+00	3.00e+01		Reverse rate (desoro	tion)	Min value	Max value
6	2.40e-04	1.00e+00	6	5.00e+00	3.00e+01	r2	0.100		0.0001	100
7	3.61e-03	1.00e+00	7	6.00e+00	3.00e+01		0.100		0.0001	100
8	1.41e-02	5.00e+00	8	7.00e+00	3.00e+01		Virus inactivation		Min value	Max value
9	2.18e-02	5.00e+00	9	7.50e+00	3.00e+01	λ	0.00		0.0000	100
10	3.15e-02	3.00e+00	10	8.00e+00	3.00e+01					
11	4.52e-02	1.00e+00	11	8.50e+00	3.00e+01		Interstitial velocity		Min value	Max value
12	6.18e-02	1.00e+00	12	9.00e+00	3.00e+01	U	2.00	\checkmark	0.0001	100
13	8.15e-02	2.00e+00	13	9.50e+00	3.00e+01		Cross sectional area		Min value	Max value
14	9.14e-02	1.00e+00	14	1.00e+01	3.00e+01	A	4.900		0.0001	100
15	8.75e-02	2.00e+00	15	1.05e+01	3.00e+01		Demales		Mieselue	Mexicaliza
16	7.64e-02	1.00e+00	16	1.10e+01	3.00e+01	0	Porosity		Min value	Max value
17	5.97e-02	1.00e+00	17	1.15e+01	3.00e+01		0.350		0.0001	100
18	4.35e-02	1.00e+00	18	1.20e+01	3.00e+01		Mass injected		Min value	Max value
19	3.07e-02	1.00e+00 🗸	20	1 75 01	1	M _{in}	2.00		0.0001	100
C:	W:	Add	Т:	X:	Add		Decay rate of sorbe	d species	Min value	Max value
Comments: no comments Statistical An			Inalysis	λ.	0.00		0.0000	100		
Num Fitting process output				Num	System output			Project Name: Start Fitting		
<<< Pest PES	<<<<<<< startingl T Version 13	<<< <colloidf .6. Watermark</colloidf 	it++>>: Numeric	>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>	2 Fit da 3 Sim d 4 Project	ta succesfully lo ata succesfully l at file successful	oadedi loadedi liy loadedi	 Virus t Last S 30-09 Status 	ransport 2_upgrad aved: -2015 at 20:55:23	2

Figure 2. The user interface of the "Fitting" tab.

2004; Anders and Chrysikopoulos 2005; Syngouna and Chrysikopoulos 2011; Chrysikopoulos and Syngouna 2014; Chrysikopoulos and Katzourakis 2015).

The colloid and biocolloid transport models can be used with either instantaneous or broad pulse source loadings. Colloid particles may be either suspended in the aqueous phase or attached reversibly and/or irreversibly onto the solid matrix (Katzourakis and Chrysikopoulos 2014). Biocolloid particles (e.g. viruses and bacteria) may be either suspended in the aqueous phase or attached reversibly onto the solid matrix (Sim and Chrysikopoulos 1995; Thomas and Chrysikopoulos 2007). Biocolloids suspended in the aqueous phase and attached onto the solid matrix are assumed to undergo inactivation with different rates. All of the transport models used in ColloidFit can handle dense particles (Chrysikopoulos and Syngouna 2014; Katzourakis and Chrysikopoulos 2015) by accounting for gravity forces with interactive options on graphic user interface. Furthermore, for batch attachment data, ColloidFit incorporates some of the frequently used equilibrium (linear, Freundlich, and Langmuir) and nonequilibrium (linear reversible, nonlinear reversible, kinetic product, bilinear, and mass transfer) attachment model equations.

ColloidFit uses the parameter fitting capabilities of "PEST" (Welter et al. 2015) to adjust the model parameters in order to minimize the discrepancies between model-generated data and the corresponding measurements. ColloidFit is capable of estimating unknown model parameters together with their 95% confidence intervals. The concentration histories are graphed and displayed simultaneously, allowing the user to observe the fitting progress.

The user interface of ColloidFit mainly consists of three tabs: Graphing, Fitting, and Simulation. The "Graphing" tab (Figure 1) presents the graph area with the experimental data, fitted curve, and simulated curve. The orange circles represent the experimental concentration data that need to be fitted, the blue curve represents the fitted concentration curve, and the red curve (not shown) represents the simulated concentration curve produced with model parameters defined by the

Co old Fit



Figure 3. The user interface of the "Simulation" tab.

user. As soon as the fitting button is pressed, the "Graphing" tab becomes active and the experimental data are graphically illustrated. Furthermore, the progress report for the parameter fitting process from PEST is displayed on the bottom left corner (Figure 1d). As time passes, the consecutive model simulations improve and progressively match better the experimental data. At the same time the parameters used to produce the current model simulations are listed on the right side of the current display (Figure 1d).

The "Fitting" tab (Figure 2) contains the necessary boxes that allow the user to input all the experimental data, collection times, and longitudinal coordinates, but also to define the desired fitting options. The available parameters for each simulation model may have status either Fixed or Fitted. The fixed parameters are hold constant, whereas the parameters to be fitted start from a specified initial guess and progressively are updated and improved. For each parameter, minimum and maximum possible parameter values must be provided. These values act as boundaries in the fitting process. Finally, available in the "Fitting" tab is the "Statistical Analysis" button, which when clicked various statistics are calculated.

The "Simulation" tab (Figure 3) allows the user to perform additional single transport simulations at preselected specific points in time and space, independently of any fitting process. The user may either manually fill the "Time (t)" and "Length (x)" columns by typing in the appropriate values, or generate input data automatically over the temporal and the spatial domains. The simulation results can be graphed and displayed in the "Graphing" tab (Figure 1).

ColloidFit contains several options that allow the user to define numerous general or specific model options making the fitting process as easy as possible. The complete software with the accompanying manual can be found and obtained free of charge at http://tuceel.tuc.gr/. The requirements of computer hardware and operation system (OS) are listed in Table 1.

160

Table 1 The Minimum Computer Hardware and OS Requirements for the ColloidFit							
Processor	Minimum Intel Core i3 or similar Recommended Intel Core i7 or similar						
RAM	More memory allows even larger graphs, but runs the risk of inducing larger Garbage Collection operations.						
	Minimum 2 GB Recommended 16–32 GB or more						
Hard Disk	Minimum 10 GB SATA						
Space	Recommended 100 GB SSD w/ SATA						
OS	Windows						
	• Windows 10						
	• Windows 8.x (Desktop)						
	• Windows 7 SP1						
	Windows Vista SP2						
	• Windows Server 2008 R2 SP1 (64-bit)						
	• Windows Server 2012 and 2012 R2 (64-bit)						
	Mac OS X						
	• Intel-based Mac running Mac OS X 10.8.3+, 10.9+						
	• Administrator privileges for installation						
Video	1280 × 800, 256 colors (recommended: 1920 × 1080, true color 32-bit)						

References

Г

- Anders, R., and C.V. Chrysikopoulos. 2005. Virus fate and transport during artificial recharge with recycled water. *Water Resources Research* 41, no. 10: W10415. DOI:10.1029/2004WR003419.
- Chrysikopoulos, C.V., and V.E. Katzourakis. 2015. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resources Research* 51: 4668–4683. DOI:10.1002/2014WR016094.

- Chrysikopoulos, C.V., and V.I. Syngouna. 2014. Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: Modeling and experiments. *Environmental Science & Technology* 48: 6805–6813. DOI:10.1021/es501295n.
- Katzourakis, V.E., and C.V. Chrysikopoulos. 2015. Modeling dense-colloid and virus cotransport in three-dimensional porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 181: 102–113. DOI:10.1016/j.jconhyd.2015.05.010.
- Katzourakis, V.E., and C.V. Chrysikopoulos. 2014. Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: application to experimental data. Advances in Water Resources 68: 62–73. DOI:10.1016/j.advwatres.2014.03.001.
- Keller, A.A., S. Sirivithayapakorn, and C.V. Chrysikopoulos. 2004. Early breakthrough of colloids and bacteriophage MS2 in a water-saturated sand column. *Water Resources Research* 40, no. 8: W08304. DOI:1029/2003WR002676.
- Sim, Y., and C.V. Chrysikopoulos. 1995. Analytical models for one-dimensional virus transport in saturated porous media. *Water Resources Research* 31: 1429–1437. (Correction, 1996. *Water Resources Research* 32: 1473).
- Syngouna, V.I., and C.V. Chrysikopoulos. 2011. Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *Journal of Contaminant Hydrology* 126: 301–314. DOI:10.1016/j.jconhyd.2011.09.007.
- Thomas, J.M., and C.V. Chrysikopoulos. 2007. Experimental investigation of acoustically enhanced colloid transport in water-saturated packed columns. *Journal of Colloid and Interface Science* 308: 200–207. DOI:10.1016/j.jcis.2006.12.062.
- Welter, D.E., J.T. White, R.J. Hunt, and J.E. Doherty. 2015. Approaches in highly parameterized inversion: PEST++ Version 3, a Parameter ESTimation and uncertainty analysis software suite optimized for large environmental models. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 7, section C12, 54 pp.

Τέλος