

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ
ΣΥΓΚΟΙΝΩΝΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Μεταφορά Κολλοειδών σε Κορεσμένα Πορώδη Μέσα

ΣΤΕΡΓΙΑΔΗ ΜΑΡΙΑ

Επιβλέπων καθηγητής: Κ. Χρυσικόπουλος

ΠΑΤΡΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2009

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Κ. Χρυσικόπουλο για την πολύτιμη συνεργασία, καθώς και τον λέκτορα Ι. Μαναριώτη για την συμβολή του στην διεξαγωγή του πειραματικού τμήματος της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Δρ. Ιωάννα Βασιλειάδου καθώς και τους υπόλοιπους φοιτητές του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την προσφορά βοήθειας όποτε τους ζητήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της μεταφοράς κολλοειδών σωματιδίων (δηλαδή σωματιδίων με διαστάσεις μικρότερες των 10 μμ) σε κορεσμένα πορώδη μέσα, με σκοπό την κατά το δυνατόν καλύτερη προσομοίωση της κινητοποίησης και μεταφοράς των σωματιδίων αυτών στους υπόγειους υδροφορείς. Αρχικά γίνεται μια σύντομη αναφορά στην αναγκαιότητα αειφόρου διαχείρισης των υδάτινων πόρων και στα βήματα που έχουν γίνει προς αυτή την κατεύθυνση, ενώ στη συνέχεια αναφέρονται κάποια βασικά στοιχεία σχετικά με τη χημεία των κολλοειδών σωματιδίων και διαλυμάτων, δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στην σταθερότητα και αποσταθεροποίηση των συστημάτων αυτών. Έπειτα, αναφέρονται τα είδη και οι πηγές προέλευσης κολλοειδών σωματιδίων στα υπόγεια ύδατα, ενώ παρατίθεται και εκτενής περιγραφή των προϋποθέσεων που πρέπει να πληρούνται προκειμένου να είναι δυνατή η κινητοποίηση των κολλοειδών και των παραγόντων που την επηρεάζουν. Ακολούθως, παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο που χαρακτηρίζει τη μονοδιάστατη μεταφορά κολλοειδών σε ομοιογενές κορεσμένο πορώδες μέσο και στη συνέχεια παρουσιάζονται επιγραμματικά κάποια στοιχεία από τις δημοσιεύσεις των Keller, Sirivithayapakorn και Chrysikopoulos (2004) και των Ahfir, Benamar και Alem (2008). Η πρώτη αφορά στη μεταφορά κολλοειδών και βακτηριοφάγων ιών σε κορεσμένη στήλη με άμμο και η δεύτερη στη μελέτη της επίδρασης της εσωτερικής δομής και του μήκους του πορώδους μέσου στη μεταφορά και απόθεση σωματιδίων. Τέλος, παρατίθεται το πειραματικό κομμάτι της εργασίας που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών και αφορά στη μελέτη της κίνησης κολλοειδών σωματιδίων διαφόρων μεγεθών σε πειραματική στήλη πληρωμένη με κορεσμένο πορώδες μέσο. Αφού παρουσιαστούν αναλυτικά τα υλικά, οι συνθήκες και ο τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων, παρατίθενται τα πραγματικά και τα θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν βάσει της μοντελοποίησης με το πρόγραμμα COLLOIDFIT. Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν τόσο στις συγκεντρώσεις των κολλοειδών σωματιδίων που λαμβάνονται στην έξοδο της στήλης, όσο και στους συντελεστές διασποράς που προκύπτουν από την προσομοίωση. Από τις καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης κολλοειδών γίνεται φανερή η επίδραση του φαινόμενου “size exclusion”, καθώς οι καμπύλες συγκέντρωσης για τα κολλοειδή εμφανίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με την καμπύλη

για τον συντηρητικό ιχνηθέτη. Σε όλα σχεδόν τα πειράματα, το ποσοστό ανάκτησης μάζας κολλοειδών στην έξοδο της στήλης είναι της τάξης του 100%, ενώ ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς και η τάση διασποράς δείχνουν να αυξάνουν με το μέγεθος των κολλοειδών, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα από άλλες πειραματικές μελέτες. Για το λόγο αυτό, κρίνεται ότι απαιτείται περαιτέρω ανάλυση και πιο προσεκτική μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων ώστε αυτά να συμφωνήσουν με τη θεωρία.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1.1 Βιωσιμότητα Υδατικών Πόρων.....	7
1.2 Αντικείμενο Εργασίας	8
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	10
2.1 Εισαγωγή – Βασικά Στοιχεία	10
2.2 Σύγκριση Κολλοειδών Διαλυμάτων με Πραγματικά Διαλύματα.....	12
2.3 Αστάθεια Κολλοειδών Διαλυμάτων Λόγω Συσσωμάτωσης.....	13
2.4 Κριτήρια Σύγκρισης Κολλοειδών Συστημάτων.....	14
2.5 Ταξινόμηση Κολλοειδών Συστημάτων	15
2.6 Σταθερότητα Κολλοειδών Διαλυμάτων.....	18
2.6.1 Επιφανειακό Φορτίο Κολλοειδών	18
2.6.2 Ελκτικές και Απωστικές Δυνάμεις σε Κολλοειδή Διαλύματα	19
2.6.3 Αποσταθεροποίηση Κολλοειδών Διαλυμάτων.....	25
3. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΤΩΝ	27
3.1 Μεταφορά ρυπαντών στο υπέδαφος.....	27
3.1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία	27
3.1.2 Μοντέλα Μεταφοράς Ρυπογόνων Ουσιών.....	28
3.2 Προέλευση, Κινητοποίηση και Μεταφορά Κολλοειδών Σωματιδίων	31
3.2.1 Κολλοειδή Σωματίδια	31
3.2.2 Πηγές Κολλοειδών Σωματιδίων στα Υπόγεια Ύδατα	33
3.2.3 Κινητοποίηση Κολλοειδών	34
3.2.4 Εξισώσεις Μεταφοράς Κολλοειδών	37
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ	41
4.1 Στοιχεία από Δημοσιεύσεις και Εργαστηριακές Μελέτες	41
4.2 Πειραματική Μελέτη	56

4.2.1 Υλικά και Μέθοδοι	56
4.2.2 Εκτίμηση Παραμέτρων	60
4.2.3 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα	61
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	69

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Βιωσιμότητα Υδατικών Πόρων

Η υφιστάμενη κατάσταση των υδάτινων συστημάτων, τόσο στην Ελλάδα όσο και σε ολόκληρη την Ευρωπαϊκή Κοινότητα, αποκαλύπτει ότι η βιωσιμότητα των υδατικών πόρων σε πολλές περιοχές απειλείται. Έτσι, παρόλο που τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται μια φαινομενική σταθερότητα ή ακόμη και μείωση της πίεσης στους υδάτινους πόρους λόγω της εφαρμογής της αυστηρής ευρωπαϊκής νομοθεσίας, εξακολουθούν να υπάρχουν περιοχές όπου η κατάσταση του υδάτινου περιβάλλοντος είναι εξαιρετικά ανησυχητική και η αειφορία τους αβέβαιη. Παρόλο που η αναγκαιότητα για ορθολογική διαχείριση των υδάτινων πόρων είναι κατανοητή, διάφοροι λόγοι συνηγορούν στη δυσκολία υλοποίησης μιας τέτοιας βιώσιμης διαχείρισης. Μερικοί από τους λόγους αυτούς είναι τα εμπόδια στην υιοθέτηση αποδοτικότερων τεχνολογιών, τα ανεπαρκή θεσμικά πλαίσια, τα περιορισμένα κίνητρα για την μείωση της κατανάλωσης νερού, τα κενά στην ενσωμάτωση του περιβαλλοντικού προβληματισμού στις πολιτικές διαχείρισης και οι ανεπάρκειες και ελλείψεις στην εφαρμογή των περιβαλλοντικών πολιτικών.

Από το 1990 ξεκίνησαν κάποια βήματα για την ενίσχυση της αειφορίας του περιβάλλοντος με τη χρήση οικονομικών μέσων (όπως φόρων ή τελών). Έτσι, το 1992 με την Διακήρυξη των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη στο Ρίο, αναγνωρίστηκαν πλήρως ο ρόλος των οικονομικών μέσων και η οικονομική αξία των φυσικών πόρων. Έκτοτε, η σημασία τους υπογραμμίστηκε επανειλημμένως, όπως με την υπουργική διακήρυξη του δεύτερου Παγκοσμίου Φόρουμ για τα Ύδατα (Χάγη, Μάρτιος 2000) [1].

Η σημασία της διατήρησης των υδάτινων πόρων και η αναγκαιότητα για ορθολογική και βιώσιμη διαχείρισή τους αντικατοπτρίζονται μέσα από το νομοθετικό πλαίσιο που έχει θεσπιστεί τόσο σε ελληνικό όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Η ελληνική πραγματικότητα χαρακτηρίζεται από ένα κλίμα σχετικής καθυστέρησης όσον αφορά στην πρόταση και κατοχύρωση νόμων για την προστασία του περιβάλλοντος γενικότερα. Ωστόσο, η ένταξη της Ελλάδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση την υποχρέωσε

να προσαρμοστεί στα νέα δεδομένα περιβαλλοντικής διαχείρισης και προστασίας μέσω εναρμονίσεων της εσωτερικής νομοθεσίας με την Κοινοτική.

Το νερό αποτελούσε πάντα στοιχείο έντονου προβληματισμού κατά τη χάραξη περιβαλλοντικής πολιτικής από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα και μία από τις κυριότερες περιβαλλοντικές προτεραιότητες της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Έτσι, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια έντονη δραστηριοποίηση στον τομέα της διατήρησης και αναβάθμισης των υδάτινων συστημάτων.

Προς την κατεύθυνση αυτή έχουν γίνει πολλά σημαντικά βήματα, με ακρογωνιαίο λίθο της ευρωπαϊκής υδατικής πολιτικής να είναι η *οδηγία 2000/60/EK* για την θέσπιση πλαισίου όσον αφορά την Κοινοτική δράση στον τομέα της πολιτικής υδάτων (η καλούμενη “οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα”). Στόχος της οδηγίας αυτής είναι η θέσπιση κοινοτικού πλαισίου για την προστασία των εσωτερικών επιφανειακών, υπογείων, μεταβατικών και παράκτιων υδάτων με σκοπό την ενίσχυση της προστασίας και τη βελτίωση του υδάτινου περιβάλλοντος, την αειφόρο χρήση των υδάτων, την πρόληψη και μείωση της ρύπανσης και τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων από τις πλημμύρες και την ξηρασία.

Στην Ελλάδα η θεμελιώδης νομοθετική διάταξη για τη θέσπιση πολιτικής και τη λήψη δράσης όσον αφορά τη διαχείριση και προστασία των υδάτινων πόρων είναι ο Νόμος 3199/2003 σχετικά με την “προστασία και διαχείριση των υδάτων”, με τον οποίο επιτεύχθηκε η εναρμόνιση του εθνικού δικαίου με την οδηγία 2000/60/EK [1].

1.2 Αντικείμενο Εργασίας

Τα τελευταία χρόνια, η ολοένα και μεγαλύτερη εντατικοποίηση ανθρωπογενών δραστηριοτήτων οδήγησε στην είσοδο ρυπαντών στους υπόγειους υδροφορείς. Η δυνατότητα πρόβλεψης της κατεύθυνσης και της ταχύτητας με την οποία μετακινούνται οι ρυπαντές αυτοί στο υπέδαφος αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την αποκατάσταση της υπόγειας ρύπανσης, τη βελτίωση των μεθόδων διάθεσης αποβλήτων και την προστασία της δημόσιας υγείας [9].

Η ρύπανση του υπογείου ύδατος που σχετίζεται με την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να οφείλεται τόσο στην παρουσία κολλοειδών που είναι από τη φύση τους βλαβερά (π.χ. παθογόνοι μικροοργανισμοί), όσο και στις τοξικές ουσίες που προσροφώνται πάνω στα κολλοειδή σωματίδια. Καλύτερη κατανόηση της τύχης

και της μεταφοράς των κολλοειδών σωματιδίων στα συστήματα υπόγειας ροής μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη εκτίμηση του υγειονομικού κινδύνου που σχετίζεται με αυτούς τους ρυπαντές [7].

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της μεταφοράς κολλοειδών σωματιδίων σε κορεσμένο πορώδες μέσο, κατ' αντιστοιχία με τη μεταφορά των σωματιδίων αυτών στην κορεσμένη ζώνη των υπόγειων υδροφορέων.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται η χημεία και οι ιδιότητες των κολλοειδών σωματιδίων και διαλυμάτων, καθώς και παράγοντες που επηρεάζουν την κίνηση των κολλοειδών στο υπέδαφος. Ακόμη, παρουσιάζονται στοιχεία από δημοσιεύσεις σχετικές με τη μεταφορά κολλοειδών και αναλύονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά από μια σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου της Πάτρας.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή – Βασικά Στοιχεία

Ο άνθρωπος, εδώ και πολλά χρόνια, είναι γνώριμος και εξοικειωμένος με φυσικά κολλοειδή συστήματα. Σήμερα, πολλοί κλάδοι της οικονομίας χρησιμοποιούν κολλοειδείς διαδικασίες και μεθόδους έρευνάς τους, ωστόσο μόνο σχετικά πρόσφατα ξεκίνησε η συστηματική μελέτη τέτοιων συστημάτων, που οδήγησε στη δημιουργία μιας νέας επιστήμης γνωστής ως «Χημεία Κολλοειδών».

Πρώτος, το 1840, ο Ιταλός επιστήμονας Francesco Selmi χρησιμοποίησε τον όρο «ψευδο-διαλύματα» για να χαρακτηρίσει κάποια διαλύματα με ιδιότητες που απέκλιναν από αυτές των πραγματικών διαλυμάτων. Τα διαλύματα αυτά παρουσίαζαν έντονη σκέδαση του φωτός, ενώ οι διαλυμένες σε αυτά ουσίες κατακρημνίζονταν με την προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων αλάτων που δεν αντιδρούσαν με αυτές, διατηρώντας ταυτόχρονα τη θερμοκρασία και τον όγκο του συστήματος.

Είκοσι χρόνια αργότερα (1860), ο Αγγλος χημικός Thomas Graham ονόμασε αυτές τις ουσίες και τα διαλύματα κολλοειδή, από την ελληνική λέξη «κόλλα», θεωρώντας ότι αποτελεί χαρακτηριστική τους ιδιότητα [11].

Βασικές ιδιότητες των κολλοειδών διαλυμάτων είναι οι εξής [11]:

1. Τα κολλοειδή διαλύματα σκεδάζουν το φως (ιριδίζουν).
2. Η διάχυση σωματιδίων σε κολλοειδή διαλύματα είναι πολύ αργή διαδικασία, λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των σωματιδίων διαλυμένης ουσίας (μεγάλο μέγεθος σωματιδίων δημιουργεί μεγαλύτερη τριβή, δυσκολεύοντας έτσι την κίνηση των σωματιδίων μέσα στο διάλυμα).
3. Τα κολλοειδή διαλύματα έχουν πολύ μικρή τιμή οσμωτικής πίεσης, πράγμα που υποδεικνύει την ύπαρξη στο διάλυμα μικρού αριθμού σωματιδίων, μεγάλου μεγέθους.
4. Λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, τα σωματίδια ενός κολλοειδούς διαλύματος δε μπορούν να περάσουν μέσα από ημιπερατή μεμβράνη. Η ιδιότητα αυτή χρησιμεύει στην απομάκρυνση «ακαθαρσιών» από τα κολλοειδή διαλύματα, δηλαδή ουσιών μικρού μοριακού βάρους που

βρίσκονται διαλυμένες σε αυτά. Κατά τη διαδικασία αυτή, γνωστή ως διάλυση (dialysis), οι ακαθαρσίες περνούν διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης και απομακρύνονται από το κολλοειδές διάλυμα.

Η πλήρης απομάκρυνση αυτών των ξένων ουσιών δεν είναι δυνατή, αλλά ούτε και επιθυμητή καθώς, όπως απέδειξε ο N. Pescov, τέτοιες ουσίες χρησιμεύουν ως σταθεροποιητές των κολλοειδών διαλυμάτων.

5. Τα κολλοειδή διαλύματα είναι ασταθή (ευμετάβλητα) καθώς, υπό ευνοϊκές συνθήκες, τα σωματίδια συναθροίζονται δημιουργώντας μικρά συσσωματώματα (κροκίδες), οι οποίες στη συνέχεια ερχόμενες σε επαφή δημιουργούν θρόμβους οι οποίοι καθιζάνουν [11]. Η πρώτη διαδικασία είναι γνωστή ως κροκίδωση ενώ η δεύτερη διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων και την αφαίρεσή τους από το διάλυμα με καθίζηση, είναι γνωστή ως θρόμβωση ή συσσωμάτωση [2].

Παράγοντες που προκαλούν συσσωμάτωση είναι η θέρμανση, η ψύξη, η έντονη ανάδευση και η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ηλεκτρολύτη στο διάλυμα, ο οποίος προκαλεί συσσωμάτωση των κροκίδων ακόμα και όταν δεν αντιδρά με τα κολλοειδή. Ως εκ τούτου, η θρόμβωση είναι φυσική διεργασία, όχι χημική.

6. Τα κολλοειδή σωματίδια, υπό κάποιες προϋποθέσεις, μπορούν να υπόκεινται σε ηλεκτροφόρηση, δηλαδή να μεταφέρονται σε ένα από τα ηλεκτρόδια του ηλεκτρικού πεδίου.

Τα κολλοειδή συστήματα μπορεί να είναι υγρά, στερεά ή αέρια. Μερικά παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων είναι τα κολλοειδή διαλύματα μετάλλων (π.χ. διαλύματα λευκόχρυσου, χρυσού, αργύρου), κολλοειδή διαλύματα ιωδιούχου αργύρου και θειούχου αρσενικού, διαλύματα οργανικών βαφών και σαπουνιών, κράματα μετάλλων, οπάλιος και χυτοσίδηρος. Παραδείγματα βιομηχανιών στις οποίες χρησιμοποιούνται κολλοειδή συστήματα δίνονται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Παραδείγματα κολλοειδών συστημάτων [14]

2.2 Σύγκριση Κολλοειδών Διαλυμάτων με Πραγματικά Διαλόματα

Μέχρι τις αρχές του αιώνα επικρατούσαν διάφορες απόψεις σχετικά με το ποια συστήματα μπορούν να θεωρηθούν κολλοειδή και ποια όχι. Ο Graham διατύπωσε την, εσφαλμένη τελικά, άποψη ότι τα κολλοειδή διαφέρουν από τις κρυσταλλικές ουσίες από τη φύση τους, ενώ ο I. Borshchov υποστήριξε ότι σωματίδια κολλοειδών διαλυμάτων μπορεί να έχουν κρυσταλλική δομή.

Στις αρχές του 1900, ο Ρώσος επιστήμονας P. Weimarn παρατήρησε ότι ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, μια ουσία μπορεί να έχει κρυσταλλικές ή κολλοειδείς ιδιότητες. Π.χ. το χλωριούχο νάτριο διαλυόμενο στο νερό δίνει πραγματικό διάλυμα, ενώ διαλυόμενο σε βενζένιο δίνει κολλοειδές διάλυμα.

Εκτενείς έρευνες που ακολούθησαν τα επόμενα χρόνια έδειξαν ότι η κολλοειδής φύση μια ουσίας είναι μια έντονα διασπειρόμενη κατάσταση κατά την οποία κάθε σωματίδιο δεν είναι μόριο αλλά συνονθύλευμα περισσότερων του ενός μορίων, αποτελώντας έτσι μια φάση με ξεχωριστές θερμοδυναμικές ιδιότητες. Ομοίως, τα μόρια του μέσου στο οποίο είναι διεσπαρμένα τα κολλοειδή σωματίδια αποτελούν μια άλλη ξεχωριστή φάση. Συνεπώς, σε αντίθεση με τα πραγματικά διαλύματα που

είναι ομογενή, τα κολλοειδή διαλύματα είναι ετερογενή (πολυφασικά) και αναγκαία προϋπόθεση για τη δημιουργία τους είναι η πολύ μικρή (έως μηδενική) διαλυτότητα της ουσίας μιας φάσης στην ουσία μιας άλλης φάσης.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι υπάρχει μια ειδική κατηγορία ουσιών, οι οποίες, παρόλο που δεν είναι κολλοειδείς, μελετώνται στα πλαίσια της χημείας κολλοειδών λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζουν πολλές ιδιότητές τους με τις ιδιότητες κολλοειδών διαλυμάτων. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται *ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους ή πολυμερή* (π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη κτλ.) και, όπως και τα κολλοειδή συστήματα, χαρακτηρίζονται από το τεράστιο μέγεθος μορίων (μακρομόρια), τη μικρή ικανότητα διάχυσης και την ικανότητα να υπόκεινται σε διάλυση. Ωστόσο, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες, επαρκής διάλυση των ουσιών αυτών σε διαλύματα έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση των μακρομορίων σε επιμέρους μόρια, δίνοντας έτσι ομογενή διαλύματα [11].

2.3 Αστάθεια Κολλοειδών Διαλυμάτων Λόγω Συσσωμάτωσης

Η αστάθεια των κολλοειδών διαλυμάτων, η οποία οφείλεται στη συσσωμάτωση των σωματιδίων που βρίσκονται σε αυτά, αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό τέτοιων συστημάτων και σημαντικό πρόβλημα στη χημεία κολλοειδών. Οι λόγοι που προκαλούν αυτή την αστάθεια μπορούν να μελετηθούν και να αναλυθούν υπό δύο διαφορετικές σκοπίες: από άποψη θερμοδυναμικής και από άποψη κινητικής.

Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική, η αστάθεια των κολλοειδών διαλυμάτων οφείλεται στην τάση που παρουσιάζουν τα συστήματα αυτά να μειώσουν την ελεύθερη ενέργειά τους. Η διεπιφάνεια αυτών των συστημάτων παρουσιάζει μεγάλη τιμή (θετικής) ελεύθερης επιφανειακής ενέργειας με αποτέλεσμα τα σωματίδια να προσκολλώνται το ένα στο άλλο ώστε η διεπιφάνεια, έστω τοπικά, να εξαφανίζεται και η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος να μειώνεται. Μάλιστα, για να επιτευχθεί αυτό, τα σωματίδια δε χρειάζεται να έρθουν σε επαφή, αρκεί απλά να πλησιάσουν αρκετά σε μια απόσταση που να μπορούν να αλληλεπιδράσουν.

Τέτοια συστήματα λόγω του μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου τους, θα τείνουν πάντα (χωρίς όμως να το καταφέρνουν) προς μια κατάσταση ισορροπίας η οποία αντιστοιχεί στη διαίρεση του συστήματος σε δύο διαφορετικές φάσεις με ελάχιστη

διεπιφάνεια, πράγμα που τους αποδίδει το βασικό στοιχείο της ετερογένειας που τα χαρακτηρίζει.

Από άποψη κινητικής, η σταθερότητα (ή αστάθεια) των κολλοειδών συστημάτων καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων.

Οι ελκτικές δυνάμεις είναι συνήθως διαμοριακές και τείνουν να φέρουν τα σωματίδια κοντά ώστε να σχηματιστούν συσσωματώματα. Οι απωστικές δυνάμεις μπορεί να είναι ηλεκτρικής φύσεως και να οφείλονται στην επιλεκτική προσρόφηση ηλεκτρολυτικών ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης, ώστε αυτά να φορτίζονται με το ίδιο (ομόσημο) ηλεκτρικό φορτίο και να απωθούνται. Επίσης, η επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να προσροφά μόρια του μέσου διασποράς ή του σταθεροποιητικού υλικού με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός κελύφους γύρω από αυτά, που εμποδίζει τα κολλοειδή σωματίδια να πλησιάσουν μεταξύ τους.

Έτσι, η σταθερότητα του συστήματος εξαρτάται από το κατά πόσο οι απωστικές δυνάμεις είναι αρκετά μεγάλες ώστε να αποτρέπουν την έλξη και συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων [11].

2.4 Κριτήρια Σύγκρισης Κολλοειδών Συστημάτων

Τα κριτήρια για το διαχωρισμό (σύγκριση) των κολλοειδών συστημάτων είναι:

- Το μέγεθος α των σωματιδίων (η διάμετρος για σφαιρικά σωματίδια, η ακμή κύβου για κυβικά σωματίδια)
- Ο βαθμός διασποράς D , όπου $D = 1/a$
- Η ειδική επιφάνεια s_{sp} , δηλαδή η διεπιφάνεια ανά μονάδα όγκου της διεσπαρμένης φάσης

Οι τρεις αυτές ποσότητες σχετίζονται μεταξύ τους, καθώς όσο μικρότερες είναι οι διαστάσεις του σωματιδίου τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διασποράς του και η ειδική του επιφάνεια και το αντίστροφο.

Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 1 έως 100 nm ($10^{-7} - 10^{-5} \text{ cm}$). Τέτοια συστήματα καλούνται και *υπερ-μικροετερογενή* καθώς τα σωματίδια από τα οποία αποτελούνται δεν είναι ορατά στο μικροσκόπιο.

Στα πλαίσια της χημείας κολλοειδών μπορεί να μελετώνται και σωματίδια διαστάσεων της τάξης μικρομέτρων (μμ) ή μεγαλύτερα, τα οποία είναι ορατά στο μικροσκόπιο. Τέτοια συστήματα, γνωστά ως *μικροετερογενή*, έχουν πολλές ιδιότητες ίδιες με αυτές των κολλοειδών συστημάτων.

Σημειώνεται ότι τα περισσότερα κολλοειδή συστήματα είναι συστήματα πολυδιασπειρόμενα (*polydisperse*), δηλαδή περιέχουν σωματίδια διαφόρων διαστάσεων. Συστήματα μονοδιασπειρόμενα (με ίδιο μέγεθος κολλοειδών) μπορούν να παρασκευαστούν μόνο τεχνητά με διάφορες τεχνικές [11].

2.5 Ταξινόμηση Κολλοειδών Συστημάτων

Τα κολλοειδή συστήματα χαρακτηρίζονται από έναν αριθμό ιδιοτήτων (όχι μόνο από μια ιδιότητα) και ως εκ τούτου, κάθε προσπάθεια ταξινόμησής τους θα είναι μονοσήμαντη καθώς θα λαμβάνει υπόψη μόνο μία από τις ιδιότητές τους.

Έτσι, αυτά τα συστήματα μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό διασποράς τους, την κατάσταση της διασπειρόμενης φάσης και του μέσου διασποράς, την αλληλεπίδραση της διασπειρόμενης φάσης και του μέσου διασποράς, την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων κτλ. [11].

Μερικά ευρέως διαδεδομένα είδη ταξινόμησης παρουσιάζονται ευθύς παρακάτω.

■ *Ταξινόμηση ανάλογα με το βαθμό διασποράς των σωματιδίων*

Οι Siedentopf και Zsigmondy πρότειναν μια κατηγοριοποίηση όχι των κολλοειδών συστημάτων αλλά των σωματιδίων που περιέχονται σε αυτά. Έτσι, ονόμασαν τα σωματίδια που είναι ορατά στο μικροσκόπιο (με διαστάσεις μεγαλύτερες των 0.2 μμ), μικρά (*microns*) ενώ αυτά που δεν είναι ορατά στο μικροσκόπιο, υπερ-μικρά (*ultramicrons*). Στη συνέχεια χώρισαν τα υπερ-μικρά σωματίδια σε υπο-μικρά (*submicrons*, με διαστάσεις από 5 έως 200 nm) και α-μικρά (*amicrons*, με διαστάσεις μικρότερες των 5 nm).

Η κατηγοριοποίηση αυτή, πέρα του ότι είναι μονοσήμαντη, ενέχει επίσης το μειονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε συστήματα μονοδιασπειρόμενα [11].

- **Ταξινόμηση ανάλογα με την κατάσταση της διεσπαρμένης φάσης και του μέσου διασποράς**

Η ταξινόμηση αυτή, όπως προτάθηκε από τον Wolfgang Ostwald, δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση συστημάτων διασποράς βάσει της κατάστασης της διασπειρόμενης φάσης και του μέσου διασποράς [11]

Διεσπαρμένη φάση	Μέσο διασποράς	Συμβολισμός συστήματος	Όνομα συστήματος
Αέρια	Αέριο	G/G	^a
Υγρή	Αέριο	L/G	ομίχλη
Στερεή	Αέριο	S/G	καπνός, σκόνη
Αέρια	Υγρό	G/L	αφρός
Υγρή	Υγρό	L/L	γαλάκτωμα
Στερεή	Υγρό	S/L	κολλοειδή διαλύματα, αιωρήματα
Αέρια	Στερεό	G/S	πηκτός αφρός, πορώδη υλικά
Υγρή	Στερεό	L/S	πηκτά γαλακτώματα
Στερεή	Στερεό	S/S	στερεά σολ, κράματα

^a Στην περίπτωση αυτή δεν υφίσταται κολλοειδές σύστημα καθώς τα αέρια υπό κανονικές συνθήκες διαλύονται το ένα στο άλλο, δίνοντας ομογενή συστήματα.

Στη χημεία κολλοειδών, τα κολλοειδή συστήματα είναι γνωστά και ως *sols*. Έτσι, συστήματα με αέριο μέσο διασποράς καλούνται αεροσόλ ενώ συστήματα με υγρό μέσο διασποράς, λνοσόλ (από την ελληνική λέξη «λύειν» που σημαίνει «διαλύω»). Μικρο-ετερογενή συστήματα με στερεή φάση διεσπαρμένη σε υγρή είναι γνωστά ως αιωρήματα [11].

- **Ταξινόμηση ανάλογα με την αλληλεπίδραση της διεσπαρμένης φάσης και του μέσου διασποράς**

Η ταξινόμηση αυτή, που μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε συστήματα με υγρό μέσο διασποράς, προτάθηκε από τον Zsigmondy και στη συνέχεια αναλύθηκε περαιτέρω από τον Freundlich και άλλους επιστήμονες.

Ο Zsigmondy πρότεινε μια κατηγοριοποίηση βάσει της ικανότητας μιας ουσίας να διασπαρθεί σε υγρό μέσο, αφού έχει πρώτα το υγρό έχει εξατμιστεί. Έτσι, χώρισε τα κολλοειδή συστήματα σε δύο κατηγορίες: τα *αναστρέψιμα (reversible)*, στα οποία το ξηρό υπόλειμμα διαλύεται αυθόρυμητα στο υγρό μέσο, δίνοντας και πάλι κολλοειδές

διάλυμα και τα μη-αναστρέψιμα (*irreversible*), στα οποία το ξηρό υπόλειμμα αδυνατεί να διαλυθεί αυθόρυμητα στο μέσο διασποράς [11].

Παραδείγματα αναστρέψιμων κολλοειδών αποτελούν τα μικύλια του σαπουνιού και των απορρυπαντικών και το άμυλο. Παραδείγματα μη-αναστρέψιμων κολλοειδών αποτελούν τα μεταλλικά οξείδια, οι ιοί, τα βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί [12].

Ο Freundlich απέδωσε την αναστρεψιμότητα ή μη αναστρεψιμότητα των κολλοειδών συστημάτων στην αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της διεσπαρμένης φάσης και του μέσου διασποράς. Έτσι, ονόμασε λυόφιλα τα (αναστρέψιμα) διαλύματα στα οποία τα μόρια της διεσπαρμένης φάσης αντιδρούν με τα μόρια του μέσου διασποράς (με τα πρώτα να διαλύονται στα δεύτερα) και λυόφοβα τα (μη-αναστρέψιμα) διαλύματα στα οποία τα μόρια της διεσπαρμένης φάσης δεν αντιδρούν με τα μόρια του μέσου διασποράς (δηλαδή δεν επέρχεται διάλυση) [11]. Οι ιδιότητες αυτών των διαλυμάτων δίνονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες λυόφιλων και λυόφοβων διαλυμάτων [6]

Λυόφιλα	Λυόφοβα
1. Υψηλές συγκεντρώσεις διεσπαρμένης φάσης.	1. Χαμηλές συγκεντρώσεις διεσπαρμένης φάσης. ^a
2. Δεν επηρεάζονται από την προσθήκη μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη.	2. Κατακρήμνιση θρόμβων λόγω προσθήκης ηλεκτρολύτη.
3. Σταθερά σε παρατεταμένη διάλυση (φιλτράρισμα μέσα από ημιπερατή μεμβράνη)	3. Ασταθή σε παρατεταμένη διάλυση (λόγω της απομάκρυνσης της ποσότητας ηλεκτρολύτη που είναι απαραίτητη για τη σταθεροποίηση).
4. Το ξηρό υπόλειμμα αντιδρά αυθόρυμητα με το μέσο διασποράς.	4. Το ξηρό υπόλειμμα αδυνατεί να αντιδράσει αυθόρυμητα με το μέσο διασποράς.
5. Η θρόμβωση δίνει ζελέ.	5. Η θρόμβωση δίνει κόκκους.
6. Συνήθως δίνουν ασθενή δέσμη Tyndall.	6. Ελαφρά σκέδαση και δέσμη Tyndall.
7. Ιξώδες συνήθως πολύ μεγαλύτερο από αυτό του μέσου.	7. Το ιξώδες αυξάνεται πολύ λίγο.

^a Πλέον δεν ισχύει, ιδιαίτερα αν υπάρχει ένα προσροφημένο σταθεροποιητικό στρώμα λυόφιλου υλικού (χωρική σταθεροποίηση).

Όταν μέσο διασποράς είναι το νερό, οι δύο αυτές κατηγορίες ονομάζονται υδρόφιλα και υδρόφοβα συστήματα αντίστοιχα.

Προφανώς, τα λυόφοβα ή μη-αναστρέψιμα συστήματα είναι κολλοειδή, σε αντίθεση με τα λυόφιλα ή αναστρέψιμα συστήματα που είναι διαλύματα ουσιών με μεγάλο μοριακό βάρος. Οπότε, η ταξινόμηση που πρότειναν οι Zsigmondy και Freundlich

δεν είναι ταξινόμηση κολλοειδών συστημάτων αλλά συστημάτων διασποράς με σωματίδια που έχουν κολλοειδείς διαστάσεις (δηλαδή περιλαμβάνουν κολλοειδή διαλύματα και διαλύματα πολυμερών).

Σημειώνεται ότι πέρα από τις δύο ακραίες καταστάσεις συστημάτων του πίνακα 2.2, υπάρχουν και πολλά άλλα ενδιάμεσα συστήματα [11].

► **Ταξινόμηση ανάλογα με την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματίδιων**

Η ταξινόμηση αυτή, η οποία βρίσκει εφαρμογή τόσο σε κολλοειδή συστήματα όσο και σε διαλύματα ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους, χωρίζει τα συστήματα διασποράς στις εξής δύο κατηγορίες [11]:

- Ελεύθερα συστήματα διασποράς (freely dispersed), στα οποία τα σωματίδια της διεσπαρμένης φάσης δε συνδέονται σε ένα συνεχές δίκτυο αλλά μπορούν να κινούνται ελεύθερα μέσα στο μέσο διασποράς υπό την επίδραση της κίνησης Brown και της βαρύτητας.
- Συνδεδεμένα συστήματα διασποράς (coherently dispersed), στα οποία τα σωματίδια συνδέονται με διαμοριακές δυνάμεις, σχηματίζοντας τρισδιάστατα δίκτυα μέσα στο μέσο διασποράς που τους παρέχουν μόνο τη δυνατότητα να ταλαντώνονται.

2.6 Σταθερότητα Κολλοειδών Διαλυμάτων

2.6.1 Επιφανειακό Φορτίο Κολλοειδών

Η σταθερότητα των κολλοειδών σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με το επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο τους. Το φορτίο αυτό οφείλεται στις διάφορες λειτουργικές ομάδες που περιλαμβάνονται στα κολλοειδή σωματίδια. Για παράδειγμα, το φορτίο των οξειδίων, υπεροξειδίων και πυριτικών αλάτων οφείλεται σε όξινες, βασικές και επαμφοτερίζουσες υδροξυλικές ομάδες, ενώ το φορτίο οργανικών κολλοειδών (όπως οι πρωτεΐνες και τα πολυσακχαρίδια) οφείλεται σε όξινες και βασικές ομάδες.

Τα κολλοειδή που τυγχάνουν ιδιαίτερου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος είναι συνήθως φορτισμένα με αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα η μεταξύ τους άπωση να

αποτρέπει τη συσσωμάτωσή τους σε μεγαλύτερα σωματίδια που να είναι ικανά να καθιζάνουν.

Το επιφανειακό φορτίο σχετίζεται με τον ιονισμό των λειτουργικών ομάδων και ως εκ τούτου επηρεάζεται από το pH και την περιεκτικότητα της υδάτινης φάσης σε ιόντα. Το σημείο που ένα αφόρτιστο κολλοειδές σωματίδιο με όξινες λειτουργικές ομάδες αποκτά αρνητικό φορτίο μέσα στο νερό, εξαρτάται από την τιμή του pKa των ομάδων αυτών. Για παράδειγμα, η τιμή του pKa μιας όξινης καρβοξυλικής ομάδας στην επιφάνεια μιας πρωτεΐνης κυμαίνεται από 4 έως 5. Έτσι, σε τιμές pH μικρότερες του 4, το κολλοειδές αυτό σωματίδιο θα είναι αφόρτιστο ενώ όσο το pH του διαλύματος αυξάνεται σε τιμές από 5 και άνω, το σωματίδιο θα γίνεται όλο και πιο αρνητικά φορτισμένο, άρα και σταθερό.

Η τιμή του pH για την οποία το καθαρό επιφανειακό φορτίο ενός κολλοειδούς είναι τέτοιο που το δυναμικό ζήτα είναι μηδενικό, λέγεται ισοηλεκτρικό σημείο (*zero point of charge, ZPC*). Το δυναμικό ζήτα είναι το καθαρό φορτίο ή δυναμικό σε μια συγκεκριμένη απόσταση από το σωματίδιο, η οποία όπως θα δούμε παρακάτω, ορίζει την επιφάνεια διάσπασης [12].

2.6.2 Ελκτικές και Απωστικές Δυνάμεις σε Κολλοειδή Διαλύματα

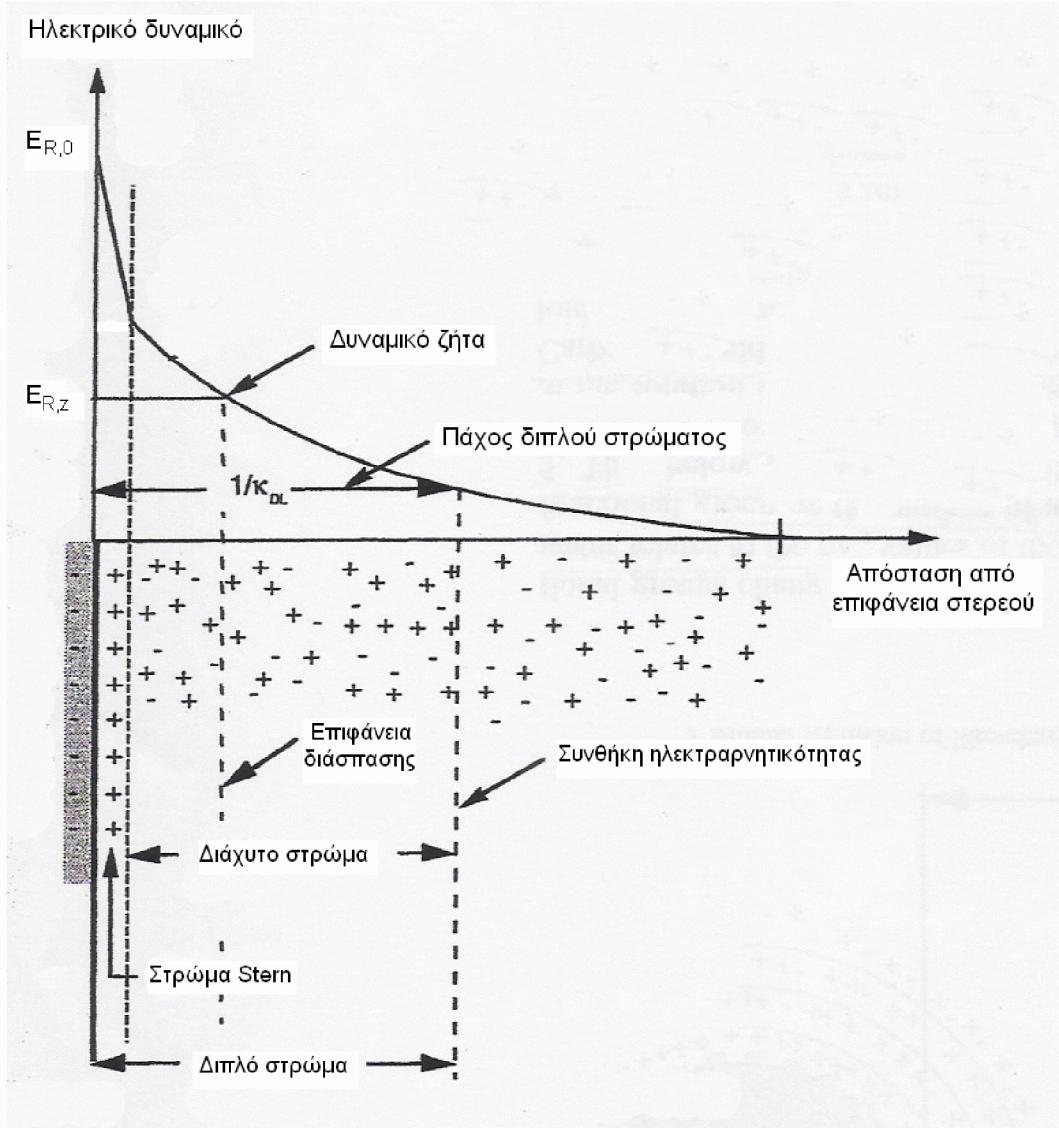
Σε αντίθεση με τα κολλοειδή σωματίδια, τα κολλοειδή διαλύματα δεν είναι ηλεκτρικά φορτισμένα, καθώς το φορτίο των σωματιδίων που αποτελούν τη διεσπαρμένη φάση αντισταθμίζεται όταν αυτά βρεθούν μέσα στη φάση διασποράς. Έτσι, στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός κολλοειδούς σωματιδίου και του νερού συσσωρεύεται μια ποσότητα ιόντων αντίθετου φορτίου (θετικών), με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στρώματος, το οποίο ονομάζεται στοιβάδα ή *στρώμα Stern* (Εικόνα 2.2).

Αυτή η έλξη των ιόντων του διαλύματος δημιουργεί μια κλίση συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τα ιόντα να διαχέονται μακριά από την επιφάνεια του σωματιδίου. Η ανταγωνιστική διαδικασία της διάχυσης και της ηλεκτροστατικής έλξης οδηγεί στην εξάπλωση του φορτίου στο νερό κατά μήκος ενός στρώματος που καλείται διάχυτο στρώμα. Μέσα σε αυτό το στρώμα, η συγκέντρωση των ιόντων είναι μεγαλύτερη κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου και μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνει η απόσταση από τη διεπιφάνεια στερεού – νερού. Όταν το διάλυμα περιέχει υψηλή

συγκέντρωση ιόντων (μεγάλη ιοντική ισχύς), το διάχυτο στρώμα συμπιέζεται ώστε να καταλαμβάνει μικρότερο όγκο [12].

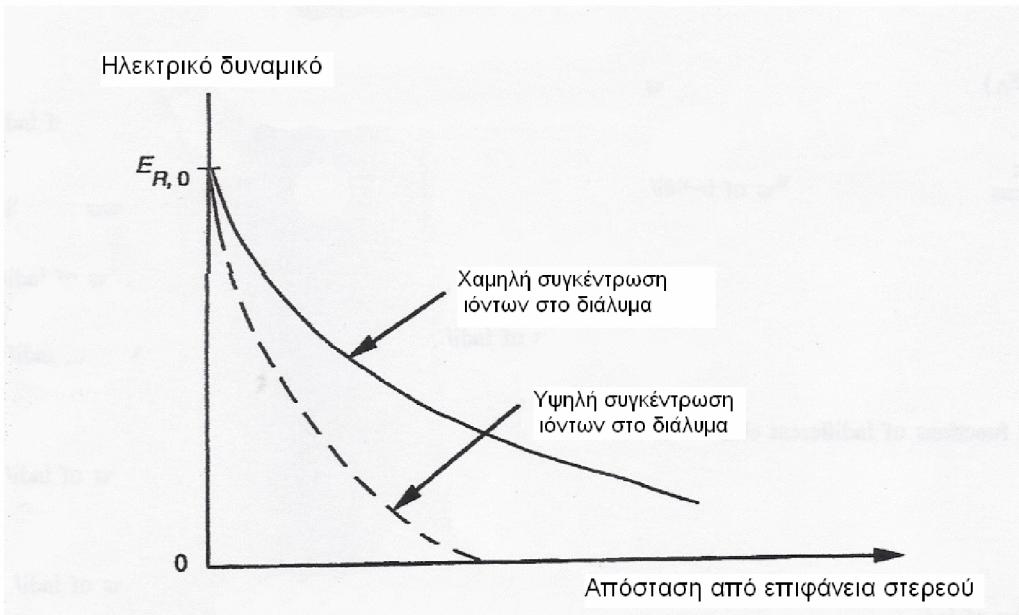
Το διάχυτο στρώμα αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό, που είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ηλεκτρικό πεδίο του σωματιδίου και το εξωτερικό, που είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το σωματίδιο και συνήθως δε συμπαρασύρεται μαζί με τις κινήσεις του σωματιδίου στο νερό. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού μέρους του διάχυτου στρώματος ορίζεται από την επιφάνεια διάσπασης, της οποίας το δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ζήτα. Το στρώμα Stern και το διάχυτο στρώμα αποτελούν το *ηλεκτρικό διπλό στρώμα*.

Η θεωρία DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek) υποστηρίζει την ύπαρξη δύο στρωμάτων και αποδεικνύει ότι τα εξωτερικά όρια του κολλοειδούς σωματιδίου είναι επί της επιφάνειας διάσπασης με ένα καθαρά αρνητικό φορτίο, το δυναμικό ζήτα [2].



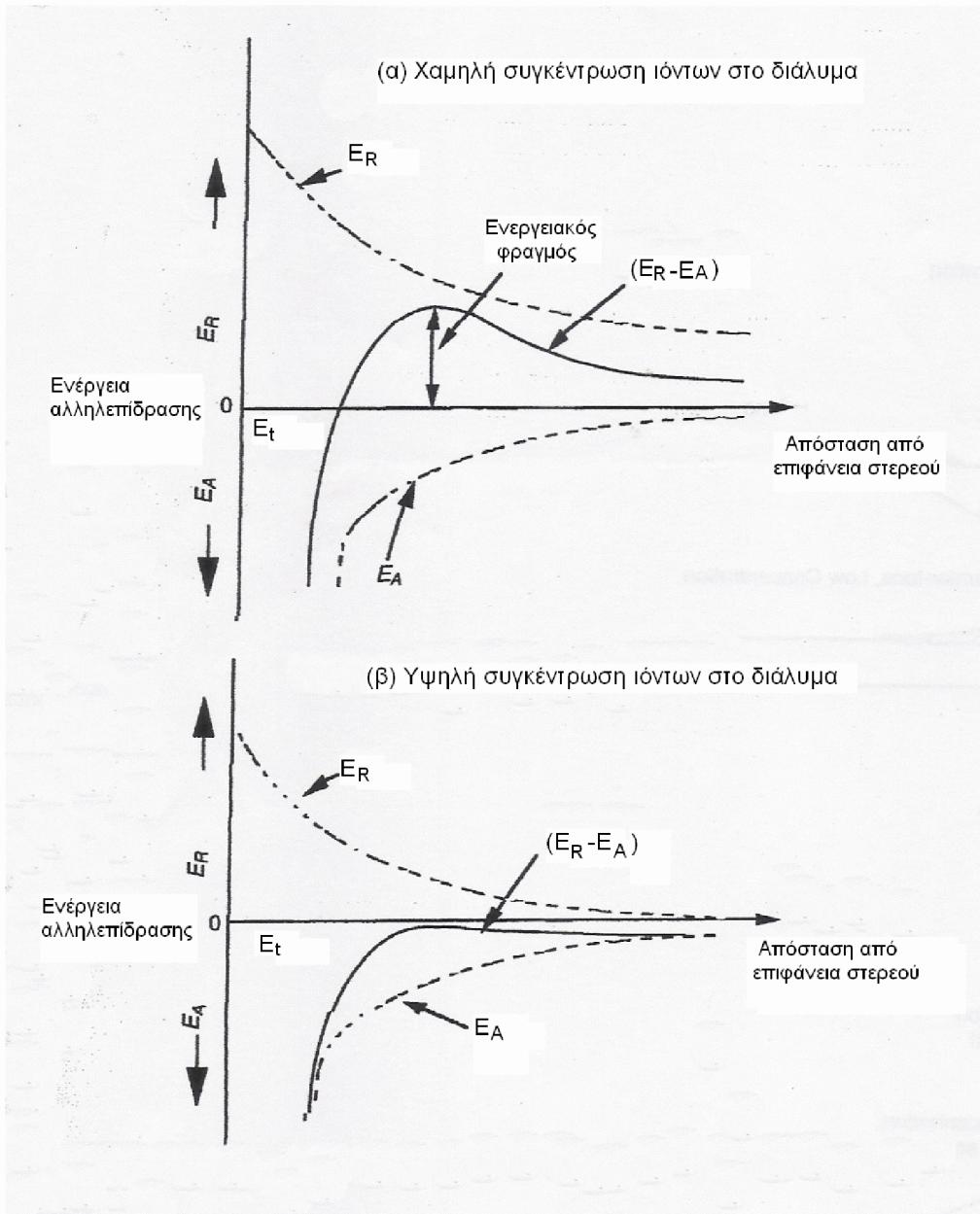
Εικόνα 2.2: Μεταβολή απωστικού ηλεκτρικού δυναμικού κοντά στην επιφάνεια φορτισμένου σωματιδίου και σχηματική αναπαράσταση του διπλού στρώματος [12]

Το φορτίο της επιφάνειας του κολλοειδούς οδηγεί στην ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού (τάσης) μεταξύ της επιφάνειας του σωματιδίου και του όγκου του διαλύματος. Το δυναμικό είναι μέγιστο στην επιφάνεια του σωματιδίου και μειώνεται με την απόσταση από την επιφάνεια αυτού (βλέπε Εικόνα 2.3), με τρόπο που καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του διάχυτου στρώματος (τον αριθμό και τον τύπο των ιόντων στο διάλυμα). Σε διάλυμα μεγάλης ιοντικής ισχύος το δυναμικό μηδενίζεται σε σχετικά μικρή απόσταση από το κολλοειδές.



Εικόνα 2.3: Κατανομή ηλεκτρικού δυναμικού για διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων στο διάλυμα [12]

Όταν δύο όμοια κολλοειδή σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους, τα διάχυτα στρώματά τους αλληλεπιδρούν. Αν τα σωματίδια έχουν ίδιο φορτίο (ομόσημο), η μεταξύ τους αλληλεπίδραση οδηγεί στην ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων. Η απωστική αυτή ενέργεια αλληλεπίδρασης (E_R) αυξάνει σε μέγεθος όσο η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μειώνεται. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4, η απωστική ενέργεια αλληλεπίδρασης σε κολλοειδές διάλυμα μεγάλης ιοντικής ισχύος είναι μικρότερη απ' ότι σε διάλυμα μικρότερης ιοντικής ισχύος.



Εικόνα 2.4: Ενέργεια αλληλεπίδρασης σε ένα κολλοειδές σύστημα για διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων στο διάλυμα [12]

Εκτός από απωστικές δυνάμεις, ανάμεσα στα κολλοειδή σωματίδια αναπτύσσονται και ελκτικές δυνάμεις London και Van der Waals, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την αποσταθεροποίηση των μη - αναστρέψιμων κολλοειδών συστημάτων. Το μέγεθος των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από το είδος των ατόμων που απαρτίζουν τα κολλοειδή σωματίδια και την πυκνότητα των σωματιδίων, ενώ είναι ανεξάρτητες της σύνθεσης της υδάτινης φάσης (σε αντίθεση με τις απωστικές δυνάμεις). Οι ελκτικές

δυνάμεις και η σχετιζόμενη με αυτές ελκτική ενέργεια αλληλεπίδρασης (E_A) μειώνονται καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων (εικόνα 2.4).

Η επίδραση του ηλεκτρικού φορτίου στη φαινομενική σταθερότητα των κολλοειδών μπορεί να καθοριστεί αθροίζοντας την απωστική και την ελκτική ενέργεια αλληλεπίδρασης ($E_R - E_A$). Για αναστρέψιμα κολλοειδή (θερμοδυναμικά σταθερά), το άθροισμα αυτό είναι πάντα θετικό. Για μη - αναστρέψιμα κολλοειδή, το άθροισμα αυτό μεταβάλλεται όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4. Αν η συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα είναι παρόμοια με αυτή των φυσικών νερών (σχετικά χαμηλή) και για μέτριες τιμές απόστασης μεταξύ των σωματιδίων, επικρατεί μια κατάσταση απώθησης (εικόνα 2.4a). Η απώθηση αυτή μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας ενεργειακός φραγμός που πρέπει να υπερβληθεί ούτως ώστε τα σωματίδια να συσσωματωθούν. Το μέγεθος του ενεργειακού αυτού φραγμού εξαρτάται από το φορτίο των σωματιδίων και την ιοντική σύνθεση του διαλύματος. Όπως φαίνεται στο εικόνα 2.4β, για μεγαλύτερες τιμές ιοντικής ισχύος (οι οποίες παρατηρούνται π.χ. στα υφάλμυρα και τα αλμυρά νερά), ο ενεργειακός φραγμός μπορεί να εξαφανιστεί, ευνοώντας τη συνάθροιση των σωματιδίων.

Τα σωματίδια ενός κολλοειδούς διαλύματος βρίσκονται σε συνεχή κίνηση και ως εκ τούτου έχουν κινητική ενέργεια. Εάν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να ξεπεραστεί ο ενεργειακός φραγμός και να ελαττωθεί η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας (E_l), τότε είναι δυνατή η συνάθροιση των σωματιδίων. Ο ρυθμός συνάθροισης λοιπόν εξαρτάται από το μέγεθος του ενεργειακού φραγμού και την κινητική ενέργεια των κολλοειδών σωματιδίων. Σε μη - αναστρέψιμα κολλοειδή συστήματα που έχουν υψηλότερους ενεργειακούς φραγμούς και χαμηλότερες κινητικές ενέργειες, τα σωματίδια συναθροίζονται με πιο αργούς ρυθμούς, ενώ σε συστήματα με χαμηλότερους υψηλότερους ενεργειακούς φραγμούς και μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες, τα σωματίδια συναθροίζονται πιο γρήγορα [12].

Εκτός από τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις, μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων επιδρούν και δυνάμεις θερμικής κίνησης Brown, ενώ οι βαρυτικές δυνάμεις δε λαμβάνονται υπόψη καθώς η μάζα των κολλοειδών είναι πολύ μικρή [2].

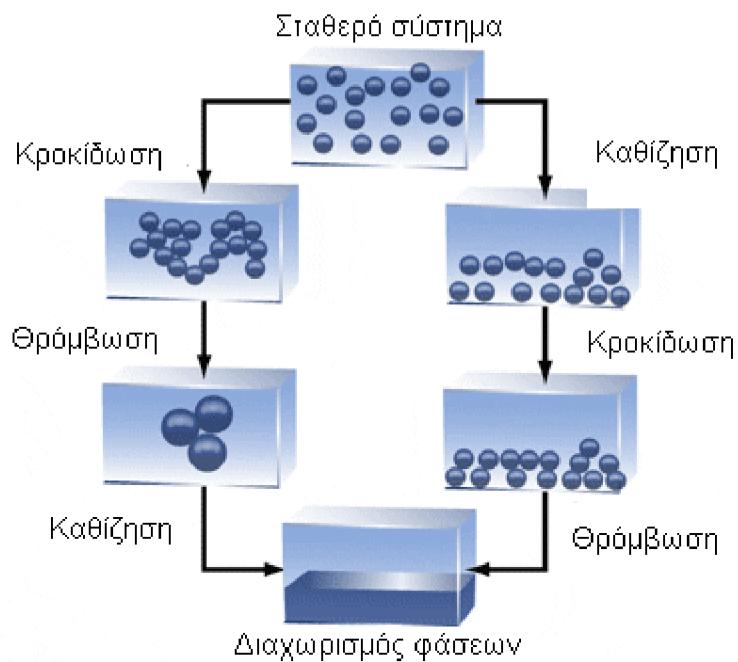
2.6.3 Αποσταθεροποίηση Κολλοειδών Διαλυμάτων

Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων ώστε να μπορέσουν να πλησιάσουν μεταξύ τους, με τις ελκτικές δυνάμεις να υπερνικούν τις απωστικές, επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της *κροκίδωσης* (*coagulation*). Η διαδικασία αφορά στην προσθήκη ουσιών, όπως άλατα τρισθενούς σιδήρου και τρισθενούς αργιλίου και πολυμερή, οι οποίες ονομάζονται κροκιδωτικά (*coagulants*). Ακολουθεί ταχεία ανάδευση του διαλύματος με την οποία επιτυγχάνεται ομοιόμορφη μίξη των κροκιδωτικών και δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων, γνωστών ως *κροκίδες*.

Τα κροκιδωτικά μπορούν να δράσουν με δύο τρόπους: είτε εξουδετερώνοντας τα φορτία στο διάχυτο στρώμα, πράγμα που οδηγεί στη μείωση του πάχους του διπλού στρώματος, είτε εξουδετερώνοντας το φορτίο της επιφάνειας του κολλοειδούς, προσροφώμενα σε αυτό, πράγμα που εξουδετερώνει τις απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να ελαττωθεί η απόσταση των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας, όπου είναι δυνατή η συσσωμάτωσή τους.

Οι κροκίδες που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της κροκίδωσης δεν έχουν αρκετά μεγάλο μέγεθος ώστε να μπορούν να καθιζάνουν και να αφαιρεθούν από το διάλυμα. Η διεργασία κατά την οποία οι κροκίδες συνενώνονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα με μέγεθος ικανό να προκαλέσει την καθίζηση αυτών, καλείται *θρόμβωση* ή *συσσωμάτωση* (*flocculation*). Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας γίνεται βραδεία ανάδευση του διαλύματος με αποτέλεσμα οι κροκίδες να έρχονται σε επαφή και να σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, τους θρόμβους. Η προσθήκη συνθετικών οργανικών πολυμερών επιταχύνει την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, βελτιώνοντας τη δημιουργία των θρόμβων [2].

Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών αποσταθεροποίησης ενός κολλοειδούς συστήματος δίνεται στην εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Διεργασίες αποσταθεροποίησης κολλοειδούς συστήματος [13]

3. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΤΩΝ

3.1 Μεταφορά ρυπαντών στο υπέδαφος

3.1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, ολοένα και μεγαλύτερη ποσότητα ρυπαντών καταλήγει στους υπόγειους υδροφορείς λόγω της εντατικοποίησης ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η διάθεση αποβλήτων και η χρήση αγροχημικών. Σημαντικό εργαλείο στα χέρια των ερευνητών, προκειμένου να αποκατασταθούν οι περιβαλλοντικά υποβαθμισμένοι υδροφορείς και να εξασφαλιστεί η δημόσια υγεία, είναι η δυνατότητα πρόβλεψης της κατεύθυνσης και της ταχύτητας με την οποία μετακινούνται οι ρυπαντές στην ακόρεστη και την κορεσμένη ζώνη [9].

Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση της γνώσης που διαθέτουμε για τα περιβαλλοντικά συστήματα και η μοντελοποίηση των φαινόμενων μεταφοράς και συγκράτησης των ρύπων στο υπέδαφος. Τα στερεά σωματίδια παιζουν καθοριστικό ρόλο στη ρύπανση του εδάφους και των υδροφορέων λόγω της προσροφητικής τους ικανότητας και μπορεί είτε να συντελούν στην εξάπλωση της ρύπανσης, εάν μεταφέρονται εύκολα με τη ροή του νερού, είτε να παρεμποδίζουν την κίνηση των ρύπων, εάν φράσσουν τους πόρους του εδάφους.

Η μεταφορά επικίνδυνων ουσιών, οργανικού υλικού και διαλυμένων αλάτων στο υπόγειο νερό καθορίζεται από τη συμμεταφορά, τη διασπορά και από ανταλλαγές με το πορώδες μέσο. Ωστόσο, κατά τη μεταφορά σωματιδίων μέσα στο νερό υπεισέρχονται και άλλοι δύο παράγοντες, εκτός από τη συμμεταφορά και τη διασπορά: η προσρόφηση και η εκρόφηση (αποκόλληση ή κινητοποίηση) των σωματιδίων από τον στερεό ιστό του εδάφους. Όπως θα δούμε παρακάτω, η κινητοποίηση των σωματιδίων προκαλείται είτε από χημικές διαταραχές που οδηγούν σε αύξηση των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων, είτε από φυσικές διαταραχές που αυξάνουν την υδροδυναμική συνάφεια.

Η κατακράτηση των αιωρούμενων σωματιδίων σε ένα πορώδες μέσο εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στη ροή, τα σωματίδια και τους στερεούς κόκκους. Η μεταφορά των αιωρούμενων σωματιδίων περιορίζεται από κάποια φαινόμενα όπως η απόφραξη των πόρων από σωματίδια μεγαλύτερα από

αυτούς, η διήθηση των σωματιδίων στους πόρους και η καθίζηση όταν οι βαρυτικές δυνάμεις είναι αρκετά μεγάλες.

Η συστηματική διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη μεταφορά και απόθεση των σωματιδίων σε πορώδη μέσα απαιτεί την εκπόνηση πειραματικών εργασιών που θα οδηγήσουν στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων στα υπόγεια περιβαλλοντικά συστήματα [3].

Οι μηχανισμοί μεταφοράς και η πορεία που ακολουθούν οι ρυπαντές στην ακόρεστη και την κορεσμένη ζώνες διαφέρουν, λόγω των διαφορετικών συνθηκών που επικρατούν.

Η ακόρεστη ζώνη χαρακτηρίζεται από την παρουσία οξυγόνου και σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων οργανικού σωματιδιακού υλικού, την ύπαρξη διεπιφάνειας αέρα – νερού και την έντονη μικροβιακή δραστηριότητα. Οι χημικές συνθήκες μεταβάλλονται σημαντικά στο χώρο και το χρόνο λόγω της αραίωσης που επέρχεται από το νερό της βροχής, της συμπύκνωσης λόγω εξάτμισης και της έντονης οριζόντιας και κάθετης ετερογένειας της στερεής φάσης. Η μεταφορά ρυπαντών στην ακόρεστη ζώνη είναι κυρίως κάθετη.

Η κορεσμένη ζώνη χαρακτηρίζεται από πολύ μικρότερες ποσότητες οξυγόνου και οργανικού σωματιδιακού υλικού και μικρότερη προσροφητική ικανότητα της στερεής φάσης. Η χωρική και χρονική μεταβολή των χημικών συνθηκών που επικρατούν είναι λιγότερο έντονη καθώς η επίδραση της αραίωσης και της εξατμισοδιαπνοής είναι αμελητέα, ενώ η οριζόντια και κάθετη ετερογένεια της στερεής φάσης εμφανίζεται σε μικρότερο βαθμό. Η μεταφορά ρυπαντών στη ζώνη αυτή είναι κυρίως οριζόντια [8].

3.1.2 Μοντέλα Μεταφοράς Ρυπογόνων Ουσιών

Οι περισσότερες προσεγγίσεις που αφορούν στην περιγραφή και πρόβλεψη της κίνησης των ρυπαντών στους υπόγειους υδροφορείς θεωρούν το υπέδαφος ως ένα διφασικό σύστημα όπου οι ρυπαντές κατανέμονται ανάμεσα στη στάσιμη στερεή φάση και στην κινητή υδάτινη φάση. Ρυπαντές μικρής διαλυτότητας στο νερό έχουν την τάση να δεσμεύονται από τους εδαφικούς στερεούς κόκκους με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν καθυστέρηση (δηλαδή να κινούνται πολύ πιο αργά από το υπόγειο νερό).

Πολλοί ρυπαντές προσροφώνται στο ακίνητο εδαφικό υλικό οπότε μπορεί να θεωρηθεί ουσιαστικά ότι δε μεταφέρονται από τη ροή του υπογείου ύδατος, όπως συμβαίνει, για παράδειγμα, με πολλά μέταλλα και ραδιενεργά υλικά (Pu, Am) που προσροφώνται σε μεταλλικά (ανόργανα) υλικά. Ωστόσο, τα κολλοειδή που μπορεί να υπάρχουν στο υπέδαφος λειτουργούν ως τρίτη φάση πάνω στην οποία δύνανται να προσροφηθούν οργανικοί κα ανόργανοι ρυπαντές και να μεταφερθούν σε αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές που θα μεταφέρονταν αν ήταν απλά διαλυτοί στην υδάτινη φάση [9].

Ο Penrose (1990) διεξήγαγε πειράματα για να προβλέψει τη μεταφορά πλουτωνίου (Pu) από μια πηγή ραδιενεργών απορριμμάτων σε μια προσχωματική απόθεση στο Los Alamos. Θεωρώντας διφασικό μοντέλο κατανομής, η ταχύτητα μεταφοράς του Pu υπολογίστηκε στα 4.2 cm/yr, ενώ η πραγματική ταχύτητα μεταφοράς του Pu, όπως μετρήθηκε, ήταν 500 m/yr, δηλαδή 1200 φορές περίπου μεγαλύτερη από αυτήν που προβλέφθηκε από το μοντέλο. Θεωρώντας τριφασικό μοντέλο μεταφοράς (με τρίτη φάση τα κολλοειδή σωματίδια) και ίδιο συντελεστή κατανομής (προσρόφησης) του Pu στο στάσιμο ίζημα και στα κολλοειδή, η ταχύτητα μεταφοράς του Pu υπολογίστηκε στα 4.7 cm/yr. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι παρόλο που συνυπολογίστηκε η παρουσία κολλοειδών, τα αποτελέσματα δεν επηρεάστηκαν ιδιαίτερα.

Αυτή η ασυμφωνία μεταξύ των προβλεπόμενων και των πραγματικών αποτελεσμάτων μπορεί να εξεταστεί λαμβάνοντας υπόψη ότι προκειμένου τα κολλοειδή να διευκολύνουν τη μεταφορά των ρύπων, πρέπει να πληρούνται τρία κριτήρια (βλέπε Εικόνα 3.1) [10]:

- 1. Να είναι παρόντα κολλοειδή σωματίδια, πράγμα που προϋποθέτει την αποτίμηση της πηγής ή της γένεσής τους στα υπόγεια νερά. Κολλοειδή έχουν εντοπιστεί στα υπόγεια ύδατα υδροφορέων με ποικίλα γεωλογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά, σε συγκεντρώσεις που έφταναν έως και τα 100 mg/L. Υδρογεωχημικές και χημικές διαταραχές του υπόγειου συστήματος καθώς και διαταραχές της υδραυλικής λειτουργίας του υδροφορέα μπορούν να επιφέρουν παραγωγή ή κινητοποίηση κολλοειδών. Για παράδειγμα, η ταχεία ροή διαμέσου ρωγμών στον υδροφορέα, η ταχεία διήθηση της βροχόπτωσης και η αύξηση του ρυθμού άντλησης κατά τη δειγματοληψία έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερες συγκεντρώσεις κολλοειδών από αυτές που*

προκύπτουν από θεωρητικές και πειραματικές έρευνες μοντελοποιημένων συστημάτων.

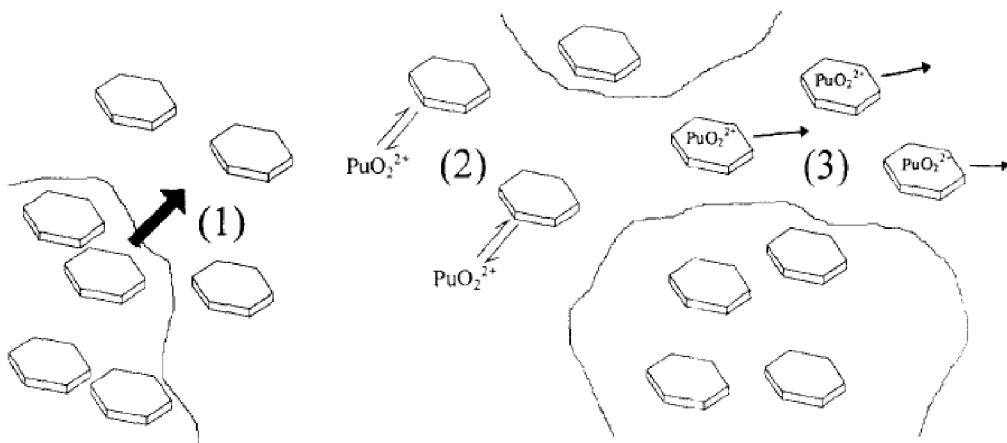
2. *Oι ρυπαντές να συσχετίζονται με τα κολλοειδή, ούτως ώστε να προσροφώνται σε αυτά. Τα περισσότερα κολλοειδή, λόγω του μικρού μεγέθους τους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, λειτουργούν ως θέσεις προσρόφησης ρυπαντών μικρής διαλυτότητας. Έτσι, πολλά ανόργανα κολλοειδή όπως ορυκτά, μεταλλικά οξείδια και ανθρακικά είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην προσρόφηση ραδιονουκλεοτιδίων και μετάλλων μέσω αντιδράσεων ιοντανταλλαγής και επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Αν η συσχέτιση μεταξύ των κολλοειδών και των ρυπαντών δεν είναι ισχυρή, τότε η παρουσία των κολλοειδών δε συνεπάγεται απαραίτητα τη διευκόλυνση της μεταφοράς των ρυπαντών.*

Οι προσροφημένοι ρυπαντές, αφού μεταφερθούν από τα κολλοειδή πέρα από την περιοχή όπου διαλυμένος και προσροφημένος ρυπαντής είναι σε ισορροπία, εκροφώνται από τα κολλοειδή σωματίδια ώστε να αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα στη διαλυμένη και τη στάσιμη στερεή φάση. Όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός μεταξύ του ρυπαντή και των κολλοειδών, τόσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας λόγω εκρόφησης, άρα και τόσο μεγαλύτερη η απόσταση που μεταφέρεται ο ρυπαντής. Δεδομένου ότι η εκρόφηση ενός ρυπαντή μπορεί να είναι μια πολύ αργή διαδικασία, η οποία δε συμπεριλαμβάνεται στο τριφασικό μοντέλο μεταφοράς που αναφέρθηκε παραπάνω, ίσως να εξηγείται η ασυμφωνία στα αποτέλεσματα μεταξύ προβλεπόμενης και πραγματικής ταχύτητας μεταφοράς
Ρυπαντής ο Penrose.

3. *Τα κολλοειδή μαζί με τους ρυπαντές να μεταφέρονται από τη ροή των νερού μέσα στον υδροφορέα. Για τον έλεγχο κάλυψης αυτού του κριτηρίου απαιτούνται μελέτες που να επαληθεύουν ότι τα κολλοειδή μεταφέρονται στα σημεία ελέγχου (δειγματοληψίας) και είναι αυτά που ευθύνονται για τη διευκόλυνση της μεταφοράς των ρυπαντών.*

Παρατηρήσεις και πειράματα στο πεδίο έχουν δείξει ότι υπάρχουν ορισμένοι τύποι ανιχνεύσιμων κολλοειδών, όπως βακτήρια, ιοί και σφαίρες πολυστυρένιου, που μεταφέρονται με ρυθμούς συγκρίσιμους με αυτούς των συντηρητικών ιχνηθετών. Αυτά τα κολλοειδή, τόσο σε πορώδη όσο και σε ρηγματωμένα μέσα, υπόκεινται σε βαθμιαία εξασθένηση κατά μήκος της

μικρής απόστασης που γίνονται τα πειράματα (1 έως 10 μέτρα). Έτσι, ακόμα και για κολλοειδή που αντιστέκονται στην προσρόφηση στους στερεούς κόκκους του εδάφους, η απόσταση μεταφοράς τους πρέπει να θεωρείται σχετικά περιορισμένη.

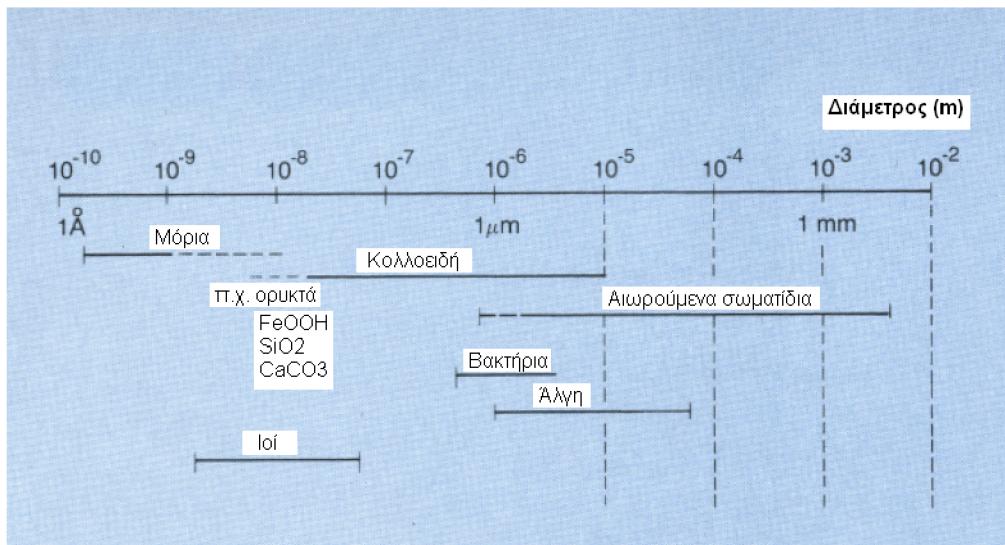


Εικόνα 3.1: Τα τρία κριτήρια που πρέπει να τηρούνται ώστε τα κολλοειδή να διευκολύνουν τη μεταφορά των ρύπων: (1) πρέπει να υπάρχουν κολλοειδή (εξαγωνικά σχήματα στην εικόνα), (2) οι ρυπαντές (PuO_2^{2+}) πρέπει να συσχετίζονται με τα κολλοειδή, (3) τα κολλοειδή πρέπει να μεταφέρονται μέσα στο πορώδες μέσο (μεγάλοι κόκκοι στην εικόνα) [10]

3.2 Προέλευση, Κινητοποίηση και Μεταφορά Κολλοειδών Σωματιδίων

3.2.1 Κολλοειδή Σωματίδια

Τα κολλοειδή είναι σωματίδια με διάμετρο από 1 nm έως 10 μm (Εικόνα 3.2) και μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά [9].



Εικόνα 3.2: Φάσμα μεγέθους σωματιδίων που μεταφέρονται με το υπόγειο νερό [9]

Τα ανόργανα κολλοειδή που ευθύνονται για τη «διευκόλυνση» της μεταφοράς των ρυπογόνων ουσιών αποτελούνται κυρίως από ορυκτά, οξείδια (κυρίως σιδήρου και αλουμινίου) και ανθρακικά και πυριτικά άλατα, μεγέθους από 10 nm μέχρι μερικά μικρόμετρα. Η παρουσία τους στους υπόγειους γεωλογικούς σχηματισμούς αποδίδεται σε φυσικές και χημικές διαταραχές.

Τα οργανικά κολλοειδή είναι φυσικές ή συνθετικές ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους (μακρομοριακές), οι οποίες ευνοούν τη μεταφορά μετάλλων. Εργαστηριακές έρευνες έχουν αποδείξει ότι οργανικές ουσίες («χούμους») και μικροβιακές εκκρίσεις διευκολύνουν τη μεταφορά υδρόφοβων οργανικών ρυπαντών όπως εντομοκτόνων, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και πολυχλωριωμένων διφαινυλίων.

Ειδική κατηγορία κολλοειδών αποτελούν τα βιοκολλοειδή, στα οποία ανήκουν μικροοργανισμοί όπως ιοί, βακτήρια και πρωτόζωα που εντοπίζονται κυρίως στην ακόρεστη ζώνη [10].

Τα κολλοειδή σωματίδια ποικίλουν σημαντικά στη συγκέντρωση, τη σύνθεση, τη δομή και το μέγεθος ανάλογα με τη χρονική και χωρική μεταβλητότητα των φυσικών, χημικών και μικροβιολογικών χαρακτηριστικών. Γενικά, η συγκέντρωση των φυσικών κολλοειδών στα υπόγεια νερά κυμαίνεται από 10⁸ έως 10¹⁷ σωματίδια/L [5].

3.2.2 Πηγές Κολλοειδών Σωματιδίων στα Υπόγεια Ύδατα

Τα κολλοειδή σωματίδια στο υπόγειο νερό μπορεί να οφείλονται α) στην κινητοποίηση φυσικά παρόντων ορυκτών με κολλοειδείς διαστάσεις, β) στην επί τόπου κατακρήμνιση κολλοειδών από υπέρκορα διαλύματα και γ) στην άμεση εισαγωγή κολλοειδών σωματιδίων στο υπέδαφος (μέσω τεχνικών διαχείρισης αποβλήτων, σηπτικών δεξαμενών ή τεχνητού εμπλουτισμού υδροφορέων) [8]. Το μεγαλύτερο μέρος των κολλοειδών που εντοπίζονται στο υπόγειο νερό προέρχεται από ορυκτά που εντοπίζονται στους υπόγειους υδροφορείς, τα οποία κινητοποιούνται λόγω φυσικών και χημικών διαταραχών [10].

Τα χονδρόκοκκα υλικά των υπόγειων γεωλογικών σχηματισμών δύνανται να περιέχουν σωματίδια διαστάσεων μικρότερων των 2 μμ σε ποσοστό μέχρι 5%. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να περιέχονται στον πρωτογενή γεωλογικό σχηματισμό ή να σχηματίζονται επί τόπου μέσω γεωχημικών μεταβολών των πρωτογενών ορυκτών υλικών.

Τα υπόγεια πρωτογενή ιζήματα μπορεί να περιέχουν άλατα πυριτικού οξέος και οξείδια σιδήρου και αλουμινίου Μεταβολές των θερμοδυναμικά ασταθών πρωτογενών ορυκτών μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό κολλοειδών σωματιδίων αποτελούμενων από υδροξείδια και πυριτικά οξείδια, που να επικαλύπτουν μεγαλύτερους ορυκτούς κόκκους. Ακόμη, μεταβολές στην υδροχημεία του υπόγειου νερού δύνανται να οδηγήσουν στη δημιουργία άλλων στερεών όπως ο ασβεστίτης και σουλφίδια του σιδήρου.

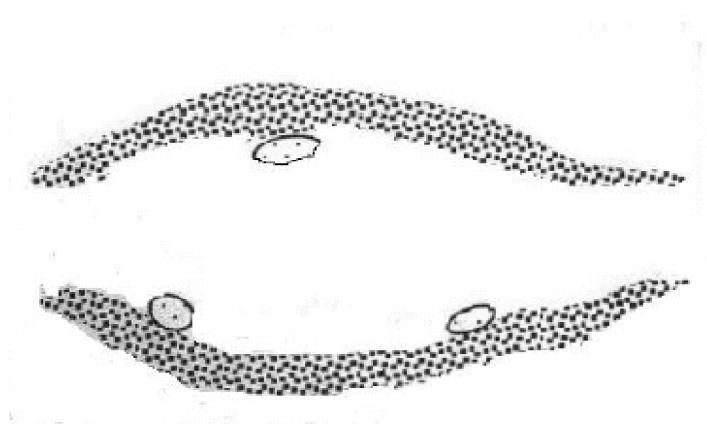
Σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων μπορεί να προκύψουν από γεωχημικές και βιολογικές διεργασίες στις οποίες υπόκειται οργανικό ή ανόργανο σωματιδιακό υλικό του υδροφορέα. Για παράδειγμα, η μικροβιακή δραστηριότητα και η αβιοτική υδρόλυση έχουν σαν συνέπεια οργανικά μακρομόρια να διαλύονται από ασφαλτικά και λιγνιτικά υλικά του υδροφορέα.

Επίσης, κολλοειδή σωματίδια από την ακόρεστη ζώνη μπορούν να κινηθούν και να εισέλθουν στο υπόγειο νερό κατά την περίοδο βροχοπτώσεων και τήξης του χιονιού λόγω της έντονης διήθησης. Κινητοποίηση κολλοειδών παρατηρείται και κατά τον τεχνητό εμπλουτισμό των υδροφορέων καθώς η εισροή νερού στο έδαφος προκαλεί τύρβη στο υπόγειο νερό και μείωση της διαπερατότητας του εδάφους [9].

3.2.3 Κινητοποίηση Κολλοειδών

Όπως είδαμε παραπάνω, το μεγαλύτερο μέρος των κολλοειδών που εντοπίζονται στο υπόγειο νερό οφείλεται στην κινητοποίηση των υπαρχόντων ορυκτών κολλοειδών διαστάσεων, λόγω φυσικών και χημικών διαταραχών. Η διαδικασία κινητοποίησης για ένα κολλοειδές σωματίδιο που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια των πόρων έχει αναλυθεί βάσει της ενέργειας αλληλεπίδρασης που αναπτύσσεται λόγω των ελεκτικών δυνάμεων London και Van der Waals και των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων του διπλού στρώματος.

Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζονται κολλοειδή σωματίδια προσκολλημένα στην επιφάνεια ενός πόρου, μέσα στον οποίο ρέει ρευστό. Η απόσταση μεταξύ του σωματιδίου και της επιφάνειας του πόρου είναι πολύ μικρή (της τάξης του 10^{-1} nm), με αποτέλεσμα οι δυνάμεις που δημιουργούνται να είναι από μικρές έως μέτριες. Λόγω της ροής του ρευστού αναπτύσσονται υδροδυναμικές δυνάμεις, με αποτέλεσμα η ενέργεια αλληλεπίδρασης να οφείλεται σε διάφορες δυνάμεις. Αν η συνολική δύναμη που προκύπτει είναι απωστική, το σωματίδιο αποκολλάται [8].



Εικόνα 3.3: Σύστημα κολλοειδών σωματιδίων, προσκολλημένων στην επιφάνεια των πόρων [8]

Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση της επίδρασης των χημικών και φυσικών διαταραχών στα κολλοειδή σωματίδια του εδάφους.

■ *Κινητοποίηση κολλοειδών λόγω χημικών διαταραχών*

Το μεγαλύτερο μέρος των κολλοειδών που εντοπίζονται στο υπόγειο νερό κινητοποιούνται λόγω χημικών μεταβολών του υπογείου ύδατος. Τέτοιες μεταβολές περιλαμβάνουν τη μείωση της ιοντικής ισχύος, την αύξηση του pH και τη μεταβολή του επιφανειακού φορτίου λόγω της προσρόφησης ιόντων και μακρομορίων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η κινητοποίηση των κολλοειδών οδηγεί σε απόφραξη (plugging) και σε μείωση της υδραυλικής αγωγιμότητας του υδροφορέα καθώς τα κολλοειδή εναποτίθενται σε στενούς πόρους. Η μείωση της ιοντικής ισχύος προκαλείται από τη διήθηση του βρόχινου νερού, την άρδευση με γλυκό νερό και την εισροή γλυκού νερού κατά τον τεχνητό εμπλουτισμό των υδροφορέων. Πειραματικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι διαλύματα μικρής ιοντικής ισχύος αποτελούμενα από μονοσθενή ιόντα είναι πιο ικανά να κινητοποιούν κολλοειδή και να μειώνουν την υδραυλική αγωγιμότητα σε κορεσμένα εδάφη και πειραματικές στήλες, σε αντίθεση με διαλύματα μεγάλης ιοντικής ισχύος που αποτελούνται από δισθενή ιόντα.

Επιπλέον, ο έντονος κορεσμός σε Na^+ και η προσθήκη ανιόντων, απορρυπαντικών και αναγωγικών μέσων στο ίζημα μπορούν να οδηγήσουν σε κινητοποίηση των κολλοειδών [10].

Ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην κινητοποίηση των σωματιδίων λόγω χημικών διαταραχών παίζουν οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις λόγω του διπλού στρώματος και οι ελκτικές δυνάμεις London και Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των εδαφικών κόκκων (ή συλλεκτών, όπως αποκαλούνται). Η επίδραση αυτών των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων περιγράφεται από τη θεωρία DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek), η οποία αναλύει το προφίλ της ενέργειας αλληλεπίδρασης (potential energy profile) λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και της επιφάνειας των στερεών κόκκων, αθροίζοντας την επίδραση όλων των δυνάμεων καθ' όλη την απόσταση αλληλεπίδρασης.

Μια χημική διαταραχή (π.χ. μείωση της ιοντικής ισχύος ή αύξηση του pH) μπορεί να μεταβάλλει αυτές τις δυνάμεις που επενεργούν μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των κόκκων εδάφους στους οποίους είναι προσκολλημένα τα σωματίδια [8]. Γενικά, το ηλεκτρικό δυναμικό του διπλού στρώματος παρουσιάζει ευαισθησία στις μεταβολές της ιοντικής ισχύς του διαλύματος, του μεγέθους των κολλοειδών και του

δυναμικού στην επιφάνεια του κολλοειδούς και του συλλέκτη. Παρόλο που η εξάρτηση του δυναμικού του διπλού στρώματος από το επιφανειακό δυναμικό και την ιοντική ισχύ έχει αποδειχθεί σε μελέτες κροκίδωσης και απόθεσης, η εξάρτηση από το μέγεθος των κολλοειδών δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί [10].

Η κινητοποίηση των κολλοειδών οφείλεται στην εξάπλωση του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος γύρω από ομόσημα φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια και συλλέκτες. Παρόλο που η θεωρία DLVO μπορεί να προβλέψει την επίδραση αυτών των χημικών διαταραχών στην κινητοποίηση των κολλοειδών, στην πράξη, λόγω της ελλιπούς περιγραφής των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών κόκκων και της τραχύτητας και ετερογένειας που τους χαρακτηρίζει, οι θεωρητικές προβλέψεις δεν είναι αξιόπιστες [8].

■ *Κινητοποίηση κολλοειδών λόγω φυσικών διαταραχών*

Η πιο συνήθης φυσική διαταραχή που μπορεί να επέλθει στο υπόγειο νερό είναι η αύξηση της ταχύτητας ροής λόγω άντλησης ή εμπλουτισμού, η οποία μπορεί να επιφέρει κινητοποίηση των κολλοειδών σωματιδίων λόγω υδροδυναμικής συνάφειας. Η επίδραση της άντλησης αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα κατά τη συλλογή δειγμάτων υπογείου ύδατος που να είναι αντιπροσωπευτικά του νερού που ρέει στον υδροφορέα. Προκειμένου να αποφευχθεί η κινητοποίηση των κολλοειδών, οι Backus et al. πρότειναν ο ρυθμός άντλησης να είναι σχετικά μικρός (γύρω στα 100 mL/min). Πρόσφατα, η Εταιρία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) συνέστησε ο μέγιστος ρυθμός άντλησης κατά τη δειγματοληψία κολλοειδών και ρυπαντών που συσχετίζονται με κολλοειδή να είναι τέτοιος που να μην προκαλεί πτώση του υδροφόρου ορίζοντα στον υπόγειο υδροφορέα. Έτσι, σε υδροφορείς μεγαλύτερης διαπερατότητας μπορούν να εφαρμοστούν υψηλότεροι ρυθμοί άντλησης.

Αποτελέσματα από εργασίες δειγματοληψίας υπογείου ύδατος στο πεδίο υποδεικνύουν ότι υψηλοί ρυθμοί άντλησης μπορούν να κινητοποιήσουν κολλοειδή τα οποία υπό τον φυσικό ρυθμό ροής των υπογείων υδάτων είναι ακίνητα. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν έχει αποδειχθεί.

Οι Puls et al. έδειξαν ότι αύξηση του ρυθμού άντλησης προκαλεί αύξηση του μεγέθους των κολλοειδών που συλλέγονται στα δείγματα, ενώ οι Kearn et al. επιβεβαίωσαν ότι αύξηση του ρυθμού ροής προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των

κολλοειδών η οποία οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και όχι στην αύξηση του αριθμού τους.

Επιπρόσθετοι παράγοντες που μπορεί να προκαλέσουν κινητοποίηση των κολλοειδών είναι η ταχεία διήθηση του νερού διαμέσου του εδάφους και η αυξημένη ταχύτητα ροής σε ρηγματωμένα πορώδη μέσα [10].

3.2.4 Εξισώσεις Μεταφοράς Κολλοειδών

Η μονοδιάστατη μεταφορά κολλοειδών σε ομοιογενές κορεσμένο πορώδες μέσο θεωρώντας προσρόφηση (ή διήθηση) πρώτης τάξης και απενεργοποίηση χαρακτηρίζεται από τη γραμμική μερική διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης [7]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C^*(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - U \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} - \lambda C(x,t) - \lambda^* \frac{\rho}{\theta} C^*(x,t) \quad (3.1)$$

όπου

C: συγκέντρωση των αιωρούμενων κολλοειδών (στο διάλυμα)

C*: συγκέντρωση των κολλοειδών που έχουν προσροφηθεί σε στερεά

D: συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς

U: μέση ενδοπορώδης ταχύτητα

ρ : πυκνότητα στερεών

λ : σταθερά ρυθμού μετασχηματισμού κολλοειδών στο διάλυμα (π.χ. απενεργοποίηση ιών εν αιωρήσει, ραδιενεργός απομείωση διαλυμένων ραδιονουκλεοτιδίων)

λ^* : σταθερά ρυθμού μετασχηματισμού προσροφημένων κολλοειδών

θ : πορώδες στερεού μέσου

t: χρόνος

Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς δίνεται από τη σχέση

$$D = D_m + D_e = U \alpha_L + D_e \quad (3.2)$$

όπου

D_m : συντελεστής μηχανικής διασποράς

α_L : διαμήκης τάση διασποράς

D_e : συντελεστής αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης ($D_e = \Theta/\tau$, όπου Θ είναι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης και $\tau > 1$ το δαιδαλώδες των πόρων)

Ο ρυθμός προσκόλλησης (προσρόφησης) των κολλοειδών πάνω στον στερεό ιστό περιγράφεται από την εξίσωση

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial C^*(x,t)}{\partial t} = r_1 C(x,t) - r_2 C^*(x,t) \quad (3.3)$$

όπου r_1 και r_2 είναι ο ευθύς και ο αντίστροφος συντελεστής ρυθμού μεταφοράς (forward and reverse rate coefficients) που ισούνται με

$$r_1 = k_c \quad (3.4)$$

$$r_2 = \frac{\rho}{\theta} (k_r + \lambda^*) \quad (3.5)$$

με k_c να είναι ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης (attachment rate coefficient) και k_r ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης (detachment rate coefficient).

Επιλύοντας την εξίσωση (3.1) και θεωρώντας την αρχική συνθήκη $C^*(x,0) = 0$, (μηδενική προσρόφηση κολλοειδών), παίρνουμε

$$C^*(x,t) = \frac{r_1 \theta}{\rho} \int_0^t C(x,\tau) \exp \left[-\frac{r_2 \theta}{\rho} (t-\tau) \right] d\tau \quad (3.6)$$

Βάσει των εξισώσεων (3.3) και (3.6) και κάνοντας τις αντικαταστάσεις

$$A = r_1 + \lambda \quad (3.7)$$

$$B = r_1(\lambda^* - H) \quad (3.8)$$

$$H = \theta \cdot r_2 / \rho \quad (3.9)$$

η εξίσωση (3.1) παίρνει τη μορφή

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - U \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - A C(x,t) - B \int_0^t C(x,\tau) e^{-H(t-\tau)} d\tau \quad (3.10)$$

Για ένα ημιάπειρο, μονοδιάστατο πορώδες μέσο, παρουσία μιας συνεχούς πηγής κολλοειδών, οι αρχικές και οριακές συνθήκες είναι

$$C(x,0) = 0 \quad (3.11)$$

$$-D \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} + UC(0,t) = \begin{cases} UC_o & 0 < t < t_p \\ 0 & t > t_p \end{cases} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial C(\infty,t)}{\partial x} = 0 \quad (3.13)$$

όπου

C_o : συγκέντρωση πηγής

t_p : διάρκεια βηματικής διαταραχής (solute pulse duration)

Η συνθήκη (3.11) εξασφαλίζει ότι δεν υπάρχει αρχική συγκέντρωση κολλοειδών μέσα στο πορώδες μέσο. Η συνθήκη (3.12) (συνθήκη σταθερής ροής μάζας) υποδηλώνει μια ασυνέχεια στη συγκέντρωση των κολλοειδών στην είσοδο καθώς αυτά εισάγονται παλμικά. Η κατάντη οριακή συνθήκη (3.13) εξασφαλίζει τη συνέχεια της συγκέντρωσης για ένα ημιάπειρο σύστημα.

Επιλύοντας αναλυτικά την εξίσωση (3.10) βάσει των συνθηκών (3.11) έως (3.13), προκύπτει

$$C(x,t) = \begin{cases} \Omega(x,t) & 0 < t \leq t_p \\ \Omega(x,t) - \Omega(x,t-t_p) & t > t_p \end{cases} \quad (3.14)$$

όπου

$$\begin{aligned} \Omega(x,t) = & \frac{C_o U}{D^{1/2}} \exp\left[\frac{Ux}{2D}\right] \left\{ \int_0^t \int_0^\tau H e^{-H\tau} J_o [2(B\zeta(\tau-\zeta))^{1/2}] \cdot \left\{ \frac{1}{(\pi\zeta)^{1/2}} \exp\left[\frac{-x^2}{4D\zeta} + \left(H-A - \frac{U^2}{4D}\right)\zeta\right] - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{U}{2D^{1/2}} \exp\left[\frac{Ux}{2D} + (H-A)\zeta\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D\zeta)^{1/2}} + \frac{U}{2} \left(\frac{\zeta}{D}\right)^{1/2}\right] \right\} d\zeta s\tau + \right. \\ & \left. + e^{Ht} \int_0^t J_o [2(B\zeta(t-\zeta))^{1/2}] \cdot \left\{ \frac{1}{(\pi\zeta)^{1/2}} \exp\left[\frac{-x^2}{4D\zeta} + \left(H-A - \frac{U^2}{4D}\right)\zeta\right] - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{U}{2D^{1/2}} \exp\left[\frac{Ux}{2D} + (H-A)\zeta\right] \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D\zeta)^{1/2}} + \frac{U}{2} \left(\frac{\zeta}{D}\right)^{1/2}\right] \right\} d\zeta \right\} \quad (3.15) \end{aligned}$$

Η σχέση της συνάρτησης Bessel $\text{Io}(z) = \text{Jo}(iz)$, όπου Io είναι η τροποποιημένη συνάρτηση Bessel πρώτου είδους και μηδενικής τάξης και z ένα αυθαίρετο όρισμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του $\text{Jo}(iz)$ για μιγαδικό όρισμα.

Ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης k_c συνδέεται με το συντελεστή διήθησης κολλοειδών (colloid filtration coefficient) βάσει της σχέσης

$$k_c = U\Phi \quad (3.16)$$

όπου Φ ο συντελεστής διήθησης κολλοειδών, ο οποίος μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του συντελεστή απόδοσης συγκρούσεων (α) και του συντελεστή σύλληψης (η), από τη σχέση

$$\Phi = \frac{3(1-\theta)}{2d_c} \alpha \eta \quad (3.17)$$

όπου θ το πορώδες και d_c η μέση διάμετρος των στερεών κόκκων (συλλεκτών).

Ο συντελεστής σύλληψης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$\eta = 4A_s^{1/3}N_{Pe}^{-2/3} + A_s N_{LO}^{1/8}N_R^{15/8} + 0.00338A_s N_G^{1.2}N_R^{-0.4} \quad (3.18)$$

όπου A_s είναι παράμετρος που εξαρτάται από το πορώδες του φίλτρου και δίνεται από τη σχέση

$$A_s = \frac{2(1 - \gamma^5)}{2 - 3\gamma + 3\gamma^5 - 2\gamma^6} \quad (3.19)$$

$$\text{με } \gamma = (1 - \theta)^{1/3} \quad (3.20)$$

Οι υπόλοιπες παράμετροι που χρησιμοποιούνται στη σχέση (3.18) έχουν ως εξής:

$$N_{LO} = \frac{4Ha}{9\pi\mu d_p^2 q} \quad (3.21)$$

$$N_R = d_p/d_c \quad (3.22)$$

$$N_G = \frac{(\rho_p - \rho)gd_p^2}{18\mu q} \quad (3.23)$$

$$N_{Pe} = \frac{qd_c}{D_e} \quad (3.24)$$

όπου

$Ha = 6.6 \cdot 10^{-21}$ J είναι ο συντελεστής Hamaker

d_p είναι η διάμετρος του κολλοειδούς σωματιδίου

d_c είναι η διάμετρος του σφαιρικού συλλέκτη

μ είναι το ιξώδες του ρευστού

q είναι η ταχύτητα Darcy

ρ_p, ρ είναι η πυκνότητα του σωματιδίου και του ρευστού αντίστοιχα

D_e είναι ο συντελεστής διάχυσης των κολλοειδών

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετάται η μεταφορά κολλοειδών σωματιδίων σε κορεσμένο πορώδες μέσο. Πριν την παρουσίαση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, γίνεται αναφορά σε προηγούμενες δημοσιεύσεις που έχουν γίνει πάνω στο ίδιο θέμα.

4.1 Στοιχεία από Δημοσιεύσεις και Εργαστηριακές Μελέτες

Στη διεθνή βιβλιογραφία συναντάται ένας μεγάλος αριθμός μελετών και δημοσιεύσεων που αφορούν στη μεταφορά κολλοειδών σε κορεσμένα και ακόρεστα πορώδη μέσα. Διάφοροι παράγοντες που διαφέρουν από μελέτη σε μελέτη είναι το μήκος και η διάμετρος της πειραματικής στήλης, το είδος και το μέγεθος του πληρωτικού υλικού και των κολλοειδών, η ταχύτητα του ρευστού μέσα στη στήλη, ο βαθμός κορεσμού του υλικού της στήλης (όταν πρόκειται για ακόρεστο μέσο) κ.ά.

Γενικά, η μεταφορά των κολλοειδών εξαρτάται τόσο από τη μικροσκοπική και μακροσκοπική συμπεριφορά του ρευστού μέσα στο οποίο βρίσκονται, όσο και από τις φυσικοχημικές συνθήκες μέσα στο περιβάλλον του κοκκώδους υλικού. Σχετικά με τη μεταφορά κολλοειδών σε πορώδη μέσα, οι ερευνητές έχουν διαπιστώσει ταχύτερη μεταφορά (early breakthrough) των κολλοειδών σε πορώδη και ρηγματωμένα μέσα, σε σχέση με συντηρητικούς ιχνηθέτες.

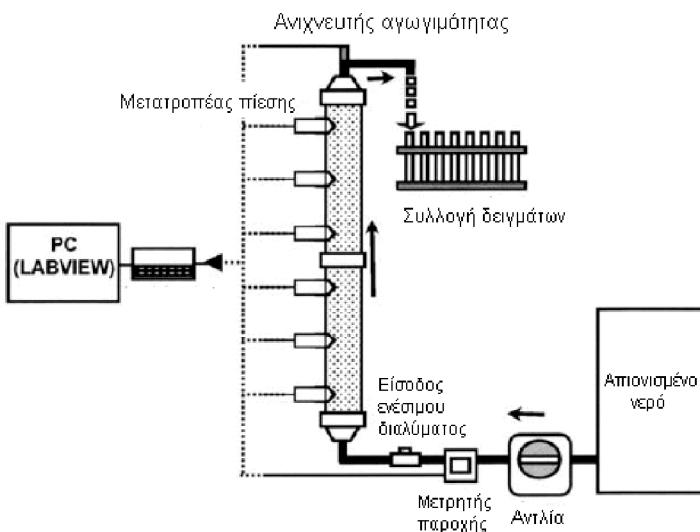
Ο Small (1974), χρησιμοποιώντας ένα μίγμα σφαιρών από latex διαφόρων μεγεθών μέσα σε στήλη πακεταρισμένη με μη πορώδες στερεό υλικό (όπως γυάλινες σφαίρες), απέδειξε ότι τα μεγαλύτερα κολλοειδή κινούνται μέσα στη στήλη ταχύτερα από τα μικρότερα και ότι μικρότερο υλικό πλήρωσης της στήλης παρέχει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των κολλοειδών διαφόρων μεγεθών. Αυτή η τεχνική ονομάστηκε υδροδυναμική χρωματογραφία (hydrodynamic chromatography, HDC) και έδειξε ότι ο ρυθμός μεταφοράς κολλοειδών σωματιδίων μέσα σε κλίνη πακεταρισμένη με στερεά, μη πορώδη σωματίδια εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των κολλοειδών όσο και από το μέγεθος του υλικού πλήρωσης.

Σε πολλές έρευνες σχετικά με τη μεταφορά κολλοειδών, η ταχεία μεταφορά των κολλοειδών περιγράφεται από ένα φαινόμενο γνωστό στη βιβλιογραφία ως “size exclusion” ή “pore exclusion” ή “velocity enhancement”. Πρόκειται για ένα συνδυασμό μηχανισμών που σχετίζονται με το μέγεθος των κολλοειδών σε σχέση με το μέγεθος των πόρων. Έτσι, λόγω του μεγέθους τους, κάποια κολλοειδή μπορεί να αποκλείονται από μικρότερους πόρους (δηλαδή να μη μπορούν να περάσουν μέσα από αυτούς) ή να αποκλείονται από γραμμές ροής που βρίσκονται κοντά σε τοιχώματα (όπου οι ταχύτητες ροής είναι πολύ μικρές έως μηδενικές), με αποτέλεσμα τα μεγαλύτερα κολλοειδή να κινούνται στις κεντρικές γραμμές ροής με μεγαλύτερες ταχύτητες και σε πιο ίσια μονοπάτια (αναφερόμενα στη βιβλιογραφία ως “προτιμώμενα” μονοπάτια [preferential flow paths]). Αντίθετα, τα μικρότερα κολλοειδή κινούνται σε ποικίλες τροχιές διαμέσου του πορώδους μέσου και ως εκ τούτου χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να μεταφερθούν μέσα σε μια πειραματική στήλη.

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερες ταχύτητες ροής οδηγούν σε λιγότερο ποικίλα μονοπάτια, συντελώντας έτσι στην κίνηση των κολλοειδών διαμέσου “προτιμώμενων” τροχιών ροής και ενισχύοντας το φαινόμενο “size exclusion”.

Αν λοιπόν το φαινόμενο αυτό παίζει σημαντικό ρόλο στην ταχεία μεταφορά των κολλοειδών διαμέσου μιας στήλης, σε σχέση με έναν συντηρητικό ιχνηθέτη, αναμένεται η μεταφορά να είναι μεγαλύτερη για το συνδυασμό μεγαλύτερου μεγέθους κολλοειδών και μεγαλύτερης ταχύτητας ροής [7].

Σε μελέτη τους, οι Keller, Sirivithayapakorn και Chrysikopoulos [7] εξέτασαν τη μεταφορά κολλοειδών σφαιρών πολυστυρένιου μεγέθους 0.05 μμ και 3 μμ και βακτηριοφάγων ιών MS2 μεγέθους 0.025 μμ σε κορεσμένη στήλη με άμμο. Ο συντηρητικός ιχνηθέτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν KCl. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 4.1.

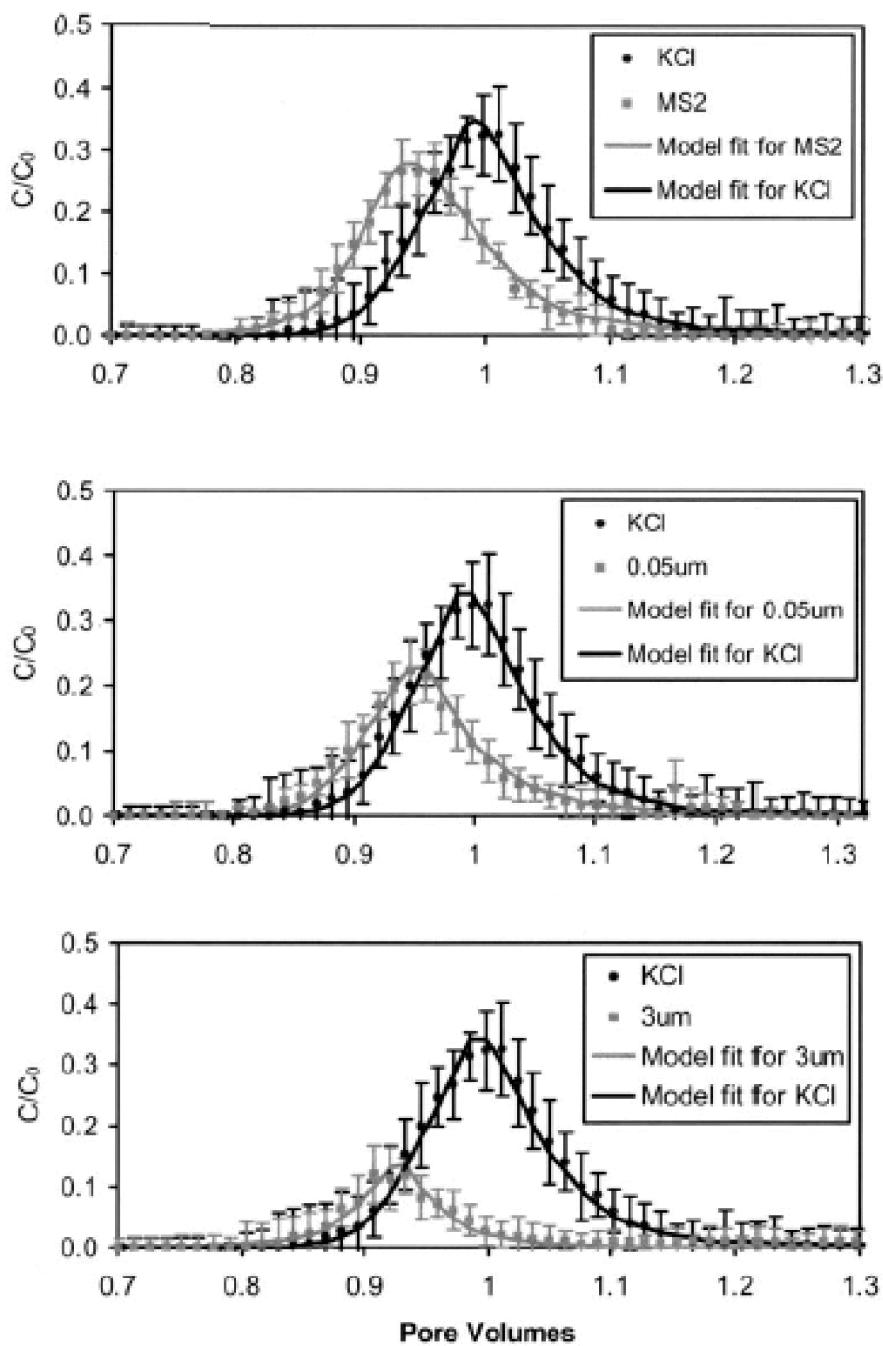


Εικόνα 4.1: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποίησαν οι Keller, Sirivithayapakorn και Chrysikopoulos [7]

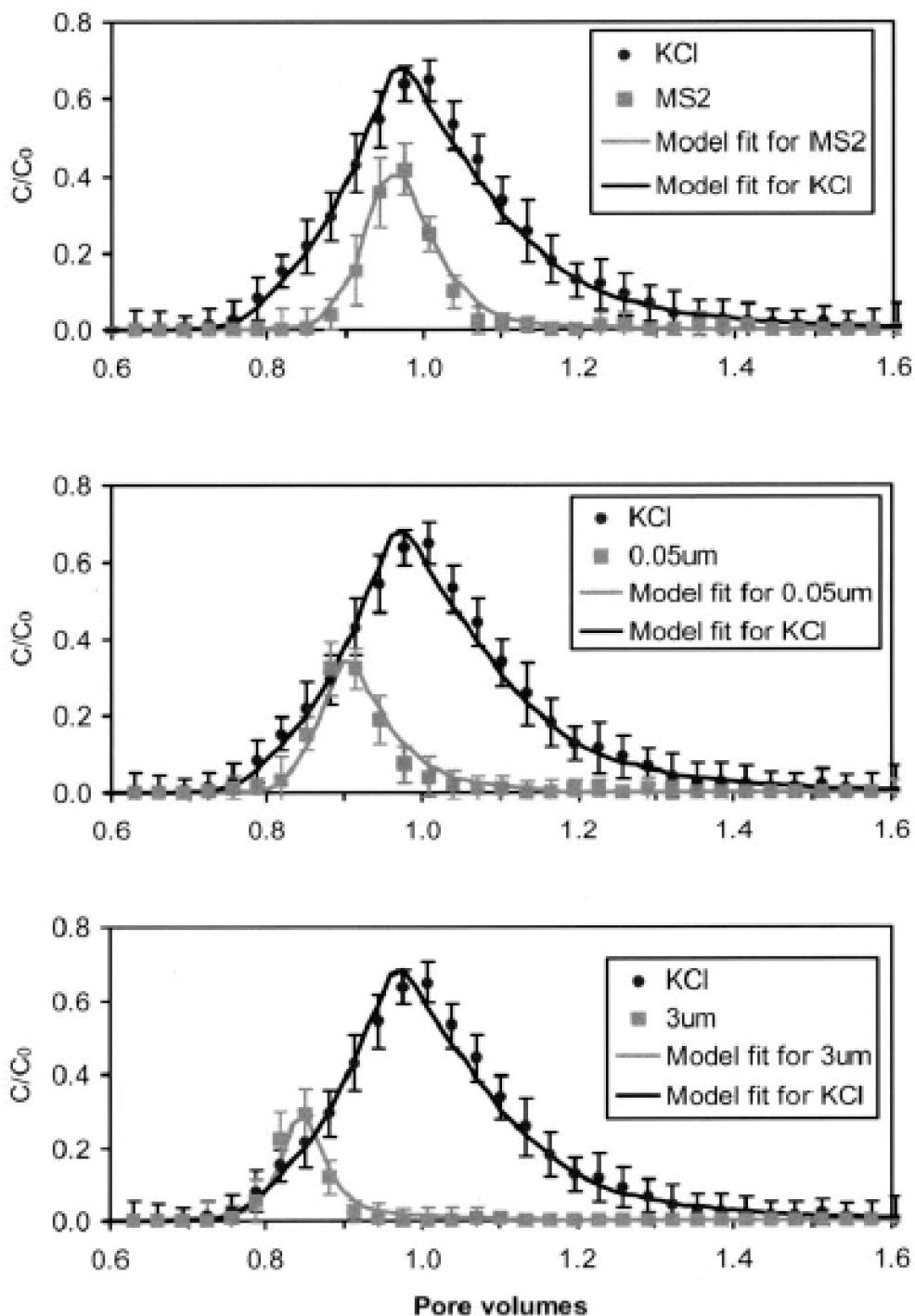
Η γυάλινη στήλη είχε μήκος 60 cm και εσωτερική διάμετρο 5 cm. Η άμμος ήταν μέτρια (ενεργός διάμετρος $d_{10} = 0.13$ mm, μέση διάμετρος = 0.35 mm, συντελεστής ομοιομορφίας $d_{60}/d_{10} = 2.92$) με πορώδες 0.41. Κατά μήκος της στήλης τοποθετήθηκαν έξι μετατροπέις πίεσης για την μέτρηση της τριχοειδούς πίεσης κατά τη διάρκεια πειραμάτων σε ακόρεστο μέσο. Η διάταξη περιλάμβανε επίσης μετρητή παροχής ροής και ανιχνευτή αγωγιμότητας, τα δεδομένα των οποίων, μαζί με τα δεδομένα των μετατροπέων πίεσης, συλλέχθηκαν με χρήση του λογισμικού LabView. Τα πειράματα διεξήχθησαν για ταχύτητες ροής ίσες με 1.4 m/d και 14 m/d. Τα ενέσιμα διαλύματα ήταν 50 mL KCl 0.01 M για τον ιχνηθέτη και 50 mL διαλύματος χαμηλής ιοντικής ισχύος (0.1 mM) που περιείχε κολλοειδή ή βακτηριοφάγους, με αρχική συγκέντρωση της τάξης του $10^7 - 10^8$ σωματίδια ανά mL. Τα δείγματα στην έξοδο, όγκου 10 mL, λαμβάνονταν κάθε 2 min για την υψηλή παροχή και κάθε 5 min για τη χαμηλή παροχή. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση των κολλοειδών προσδιορίστηκε με χρήση φασματοφωτόμετρου, βάσει της απορρόφησης του διαλύματος στα 290 nm. Οι πραγματικές συγκεντρώσεις σε όλα τα δείγματα υπολογίστηκαν με άμεση καταμέτρηση υπό φθορίζουσα μικροσκοπία.

Το μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτό που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.2.4 της παρούσας εργασίας.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και τη μοντελοποίηση δίνονται στις εικόνες 4.2 και 4.3.



Εικόνα 4.2: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης εξόδου για πειράματα που διεξήχθησαν σε ταχύτητα ίση με 1.4 m/d (και τυπική απόκλιση) [7]



Εικόνα 4.3: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης εξόδου για πειράματα που διεξήχθησαν σε ταχύτητα ίση με 14 m/d (και τυπική απόκλιση) [7]

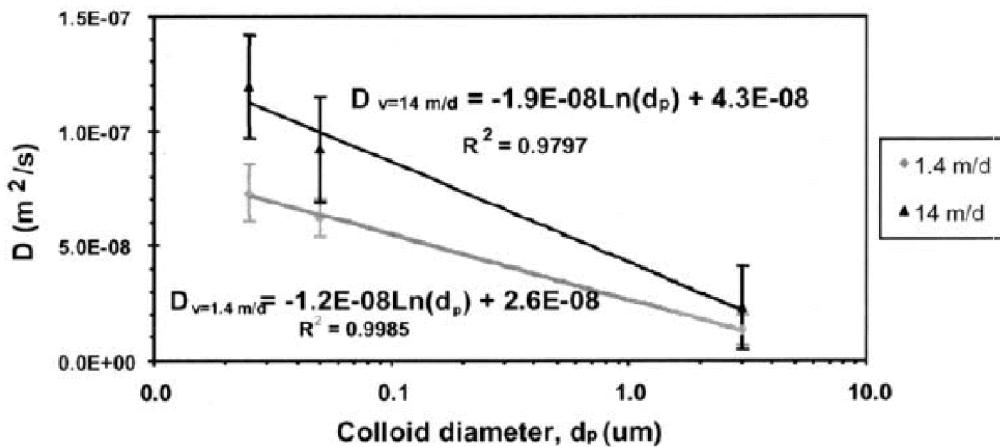
Στις εικόνες αυτές παρατηρείται η επίδραση του φαινόμενου “size exclusion”, λόγω του οποίου οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για τα κολλοειδή εμφανίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με την καμπύλη για τον συντηρητικό ιχνηθέτη. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο για όλα τα κολλοειδή σε μικρές ταχύτητες ροής (εικόνα 4.2) και για τα μεγάλα κολλοειδή σε μεγάλες ταχύτητες ροής (εικόνα 4.3).

Ο λόγος της ταχύτητας των κολλοειδών προς την ταχύτητα του ιχνηθέτη (που καλείται και “velocity enhancement”) μεταβάλλεται συναρτήσει της ταχύτητας ροής και του μεγέθους των κολλοειδών. Π.χ. για τα κολλοειδή διαμέτρου 0.05 μμ έχει τιμή 1.05 για ταχύτητα ροής 1.4 m/d και 1.11 για ταχύτητα ροής 14 m/d, ενώ για τα κολλοειδή διαμέτρου 3 μμ έχει τιμή 1.09 για ταχύτητα ροής 1.4 m/d και 1.14 για ταχύτητα ροής 14 m/d. Βλέπουμε λοιπόν ότι τα μεγαλύτερα κολλοειδή, που εξαιρούνται από κάποιους πόρους και μεταφέρονται κατά μήκος των κεντρικών γραμμών ροής, κινούνται σε πιο σύντομα μονοπάτια και με μεγαλύτερες ταχύτητες. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε μεγάλες ταχύτητες ροής.

Ο μέσος χρόνος άφιξης για όλα τα κολλοειδή είναι αρκετά μικρότερος από ότι για τον ιχνηθέτη (KCl). Σημειώνεται ότι δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη διαφορά ανάμεσα στους μέσους χρόνους άφιξης για τους βακτηριοφάγους MS2 και τα κολλοειδή μεγέθους 0.05 μμ σε καμία από τις δύο υπό μελέτη ταχύτητες, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα δύο αυτά κολλοειδή πιθανώς να κινούνται διαμέσου όμοιων πόρων. Αντιθέτως, τα κολλοειδή μεγέθους 3 μμ εμφανίζονται γρηγορότερα από τα άλλα δύο κολλοειδή και στις δύο ταχύτητες, οδηγώντας έτσι στο συμπέρασμα ότι κινούνται κατά μήκους πιο σύντομων (πιο ευθύγραμμων) τροχιών.

Όσον αφορά στη μάζα που ανακτάται στην έξοδο της στήλης, αυτή είναι μεγαλύτερη στις υψηλότερες ταχύτητες απ' ότι στις χαμηλότερες, ενώ επηρεάζεται και από το μέγεθος των κολλοειδών καθώς όσο αυτό αυξάνει, η ανάκτηση μάζας μειώνεται [7].

Οι συντελεστές διασποράς των κολλοειδών, όπως προέκυψαν με χρήση του προγράμματος COLLOIDFIT, παρουσιάζονται στην εικόνα 4.4.



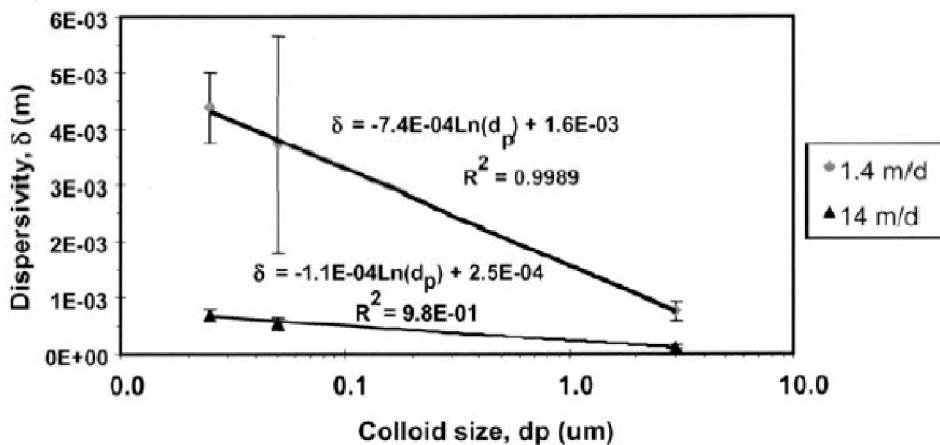
Εικόνα 4.4: Μέσοι συντελεστές διασποράς συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων και της ταχύτητας ροής του νερού [7]

Βάσει αυτής παρατηρείται ότι ο συντελεστής διασποράς (D) μειώνεται καθώς αυξάνεται το μέγεθος των κολλοειδών, με τη μείωση αυτή να είναι πιο αισθητή σε υψηλές ταχύτητες ροής. Η επίδραση του μεγέθους των κολλοειδών στο συντελεστή διασποράς γίνεται λιγότερο έντονη όσο το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται.

Βλέπουμε λοιπόν ότι η μηχανική διασπορά είναι λιγότερο σημαντική για τα μεγαλύτερα κολλοειδή, καθώς αυτά περιορίζονται στο να κινούνται ανάμεσα σε πόρους αρκετά μεγάλους που να επιτρέπουν τη διέλευσή τους, κινούμενα έτσι σε έναν πιο περιορισμένο αριθμό διαδρομών. Αντίθετα, τα μικρότερα κολλοειδή μπορούν να κινηθούν διαμέσου ενός μεγαλύτερου αριθμού πόρων, κινούμενα συνεπώς σε περισσότερες περιοχές με μικρότερες ή μεγαλύτερες ταχύτητες ροής του νερού, αυξάνοντας τη διασπορά τους.

Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση, η διασπορά των κολλοειδών είναι πολύ μικρότερη από τη διασπορά του ιχνηθέτη [7].

Θεωρώντας ότι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς σχετίζεται μέσω γραμμικής σχέσης με την ταχύτητα ροής ($D = \delta U$, όπου δ : τάση διασποράς), η τάση διασποράς του μέσου υπολογίστηκε διαιρώντας το D με το U . Η τάση διασποράς (δ ή a_L) θεωρείται ιδιότητα του πορώδους μέσου κατά τη μεταφορά διαλυμένων ουσιών σε κορεσμένο σύστημα. Ωστόσο, για τα κολλοειδή, το δ δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται με το μέγεθος των κολλοειδών (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5: Μεταβολή της τάσης διασποράς συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων και της ταχύτητας ροής του νερού [7]

Σε χαμηλές ταχύτητες ροής (αριθμός Peclet από 14 ως 80 για όλα τα κολλοειδή), η τάση διασποράς μειώνεται σημαντικά καθώς το μέγεθος των κολλοειδών αυξάνεται. Σε υψηλότερες ταχύτητες ροής (αριθμός Peclet από 87 ως 520 για όλα τα κολλοειδή), η τάση διασποράς μειώνεται λιγότερο αισθητά καθώς τα κολλοειδή αυξάνουν σε μέγεθος. Η διαφορά αυτή της συμπεριφοράς σε διαφορετικούς αριθμούς Peclet υποδηλώνει ότι σε μεγαλύτερες ταχύτητες ροής (άρα και μεγαλύτερους αριθμούς Peclet), τα κολλοειδή κινούνται σε λιγότερο ποικίλα μονοπάτια [7].

Οι Ahfir *et al.* [3] μελέτησαν τη μεταφορά πολυδιασπειρόμενου μίγματος αιωρούμενων σωματιδίων σε κορεσμένο πορώδες μέσο, χρησιμοποιώντας δύο είδη πληρωτικού υλικού και τρεις στήλες διαφορετικού μήκους προκειμένου να εκτιμήσουν την επίδραση της εσωτερικής δομής και του μήκους του πορώδους μέσου στην κίνηση και απόθεση των σωματιδίων.

Τα πληρωτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γυάλινες σφαίρες (glass beads) διαμέτρου 3 mm και χαλίκι με κατανομή μεγέθους κόκκων από 1 mm έως 2.15 mm για το 20% του υλικού και από 2.15 mm έως 3.15 mm για το υπόλοιπο 80% του υλικού.

Για τις γυάλινες σφαίρες, η πυκνότητα στερεών (bulk density) ήταν 1.53 g/cm^3 , το πορώδες 0.39 και η υδραυλική αγωγιμότητα $2.55 \times 10^{-2} \text{ m/s}$. Για το χαλίκι, η πυκνότητα στερεών (bulk density) ήταν 1.38 g/cm^3 , το πορώδες 0.45 και η υδραυλική αγωγιμότητα $2.49 \times 10^{-2} \text{ m/s}$.

Τα αιωρούμενα σωματίδια που εισάγονταν στη στήλη μέσω βηματικής διαταραχής (ενέσιμα διαλύματα) αποτελούνται από ιλύ και σύμφωνα με το μικροκοκκομετρικό φάσμα που προέκυψε, είχαν μέγεθος από 2 μμ έως 15 μμ, με επικρατούσα τιμή 6 μμ και πυκνότητα 2.65 g/cm³. Ο ιχνηθέτης ήταν φθορίζων διάλυμα (uranine), συγκέντρωσης 0.5 mg/L.

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε γυάλινες στήλες εσωτερικής διαμέτρου 6.4 cm και μήκους 33 cm, 66 cm και 100 cm. Η στήλη τροφοδοτούταν με νερό με pH = 6.8 ± 0.1, ενώ η εισαγωγή των ενέσιμων διαλυμάτων γινόταν μέσω σύριγγας όγκου 20 mL. Το ενέσιμο διάλυμα ήταν μίγμα σωματιδίων συγκέντρωσης 0.1 g/L και ιχνηθέτη συγκέντρωσης 0.5 mg/L.

Η παροχή ροής κυμαινόταν από 37 mL/min έως 930 mL/min και αντιστοιχεί σε ταχύτητες Darcy από 0.019 cm/s έως 0.482 cm/s. Η διάρκεια της βηματικής διαταραχής προσαρμόστηκε στον εκάστοτε ρυθμό ροής. Σε κάθε πείραμα λαμβανόταν στην έξοδο ένα δείγμα όγκου 120 mL για μικροκοκκομετρική φασματική ανάλυση.

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη μεταφορά των σωματιδίων μέσα στο κορεσμένο πορώδες μέσο υπό σταθερές συνθήκες δίνεται από τη σχέση [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - K_{dep} C \quad (4.1)$$

όπου C: συγκέντρωση σωματιδίων στο διάλυμα [ML⁻³], t: χρόνος [T], x: απόσταση [L], D_L: συντελεστής διαμήκους διασποράς [L²T⁻¹], u: μέση ταχύτητα σωματιδίων [LT⁻¹] και K_{dep}: συντελεστής ρυθμού απόθεσης [T⁻¹].

Η παραπάνω σχέση θεωρεί ότι η απόθεση είναι αντίδραση πρώτης τάξης, μη αντιστρεπτή και η κινητοποίηση (εκρόφηση) είναι αμελητέα.

Θεωρώντας τις αρχικές και οριακές συνθήκες

$$C(t = 0, x) = 0 \quad (4.2)$$

$$C(t, x = 0) = \frac{m}{Q} \delta(t) \quad (4.3)$$

$$C(t, x = \infty) = 0 \quad (4.4)$$

η αναλυτική λύση της εξίσωσης (4.1) είναι

$$C(t, x) = \frac{mx}{Q\sqrt{4\pi D_L t^3}} \exp(-K_{dep}t) \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4D_L t}\right) \quad (4.5)$$

όπου $\delta(t)$ είναι η συνάρτηση δέλτα του Dirac, μη μάζα των σωματιδίων που εισάγονται μέσω ένεσης στη στήλη [M] και Q ο ρυθμός ροής [$L^3 T^{-1}$].

Συμβολίζοντας με t_c τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων στη στήλη ($t_c = L/u$, όπου L είναι το μήκος της στήλης), ο συντελεστής ρυθμού απόθεσης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

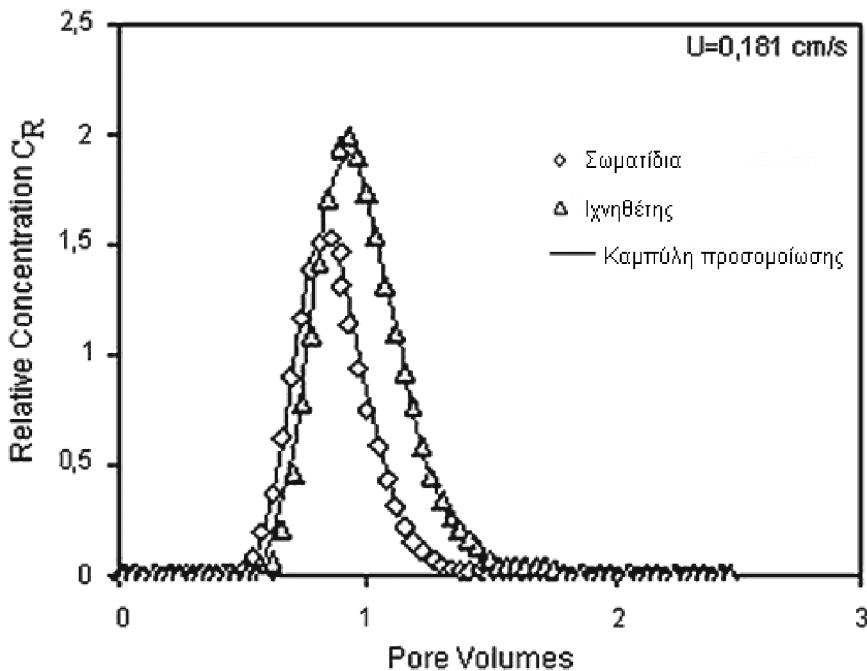
$$K_{dep} = -\frac{1}{t_c} \ln R \quad (4.6)$$

όπου R είναι ο ρυθμός ανάκτησης μάζας στην έξοδο της στήλης.

Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζονται γραφικά τα πειραματικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης για τα σωματίδια και τον ιχνηθέτη, για ταχύτητα Darcy ίση με 0.181 cm/s. Η σχετική συγκέντρωση C_R δίνεται από τη σχέση

$$C_R = \frac{CV_p}{m} = \frac{CV_p}{V_{inj} C_o} \quad (4.7)$$

όπου V_p είναι ο όγκος πόρων του πορώδους μέσου (Pore Volume) [L^3], V_{inj} ο όγκος του ενέσιμου διαλύματος [L^3] και C_o η αρχική συγκέντρωση των σωματιδίων στο ενέσιμο διάλυμα [ML^{-3}].



Εικόνα 4.6: Πειραματικές και θεωρητικές καμπύλες σχετικής συγκέντρωσης σωματιδίων και ιχνηθέτη για ταχύτητα Darcy 0.181 cm/s [3]

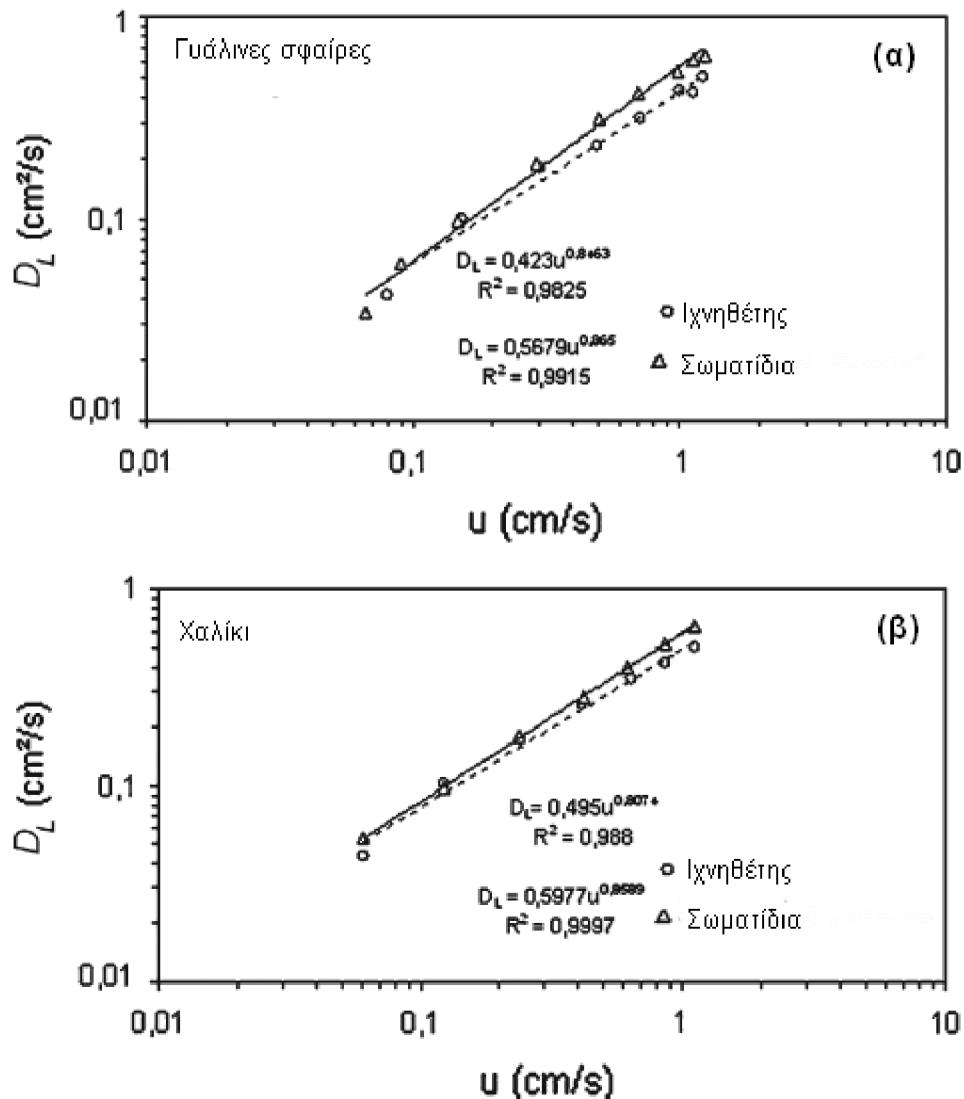
Στην εικόνα αυτή παρατηρείται η επίδραση του φαινόμενου “size exclusion” που αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω του οποίου οι καμπύλες σχετικής συγκέντρωσης για τα σωματίδια εμφανίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με την καμπύλη για τον ιχνηθέτη. Μάλιστα, όπως αποδεικνύεται στην παρούσα δημοσίευση, το φαινόμενο “size exclusion” εξαρτάται από το μήκος του πορώδου μέσου. Ως εκ τούτου, όσο πιο μικρή είναι η στήλη τόσο πιο σημαντική είναι η επίδραση του “size exclusion”. Το φαινόμενο αυτό εξασθενεί σε χαμηλές ταχύτητες ροής λόγω της επίδρασης της βαρύτητας.

Ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς υπολογίστηκε προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στο αναλυτικό μοντέλο, βάσει της Παραβολικής Μεθόδου Παλινδρόμησης (Regression Parabolic Method, M.R.P.). Θεωρώντας ότι η μηχανική διασπορά είναι πολύ πιο σημαντική από τη μοριακή διάχυση (τιμές αριθμού Peclet από 300 έως 10^5), ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς δίνεται από τη σχέση

$$D_L = a_L u''' \quad (4.8)$$

όπου a_L είναι η διαμήκης τάση διασποράς και m ένας εμπειρικός συντελεστής με τιμές από 1 έως 1.3.

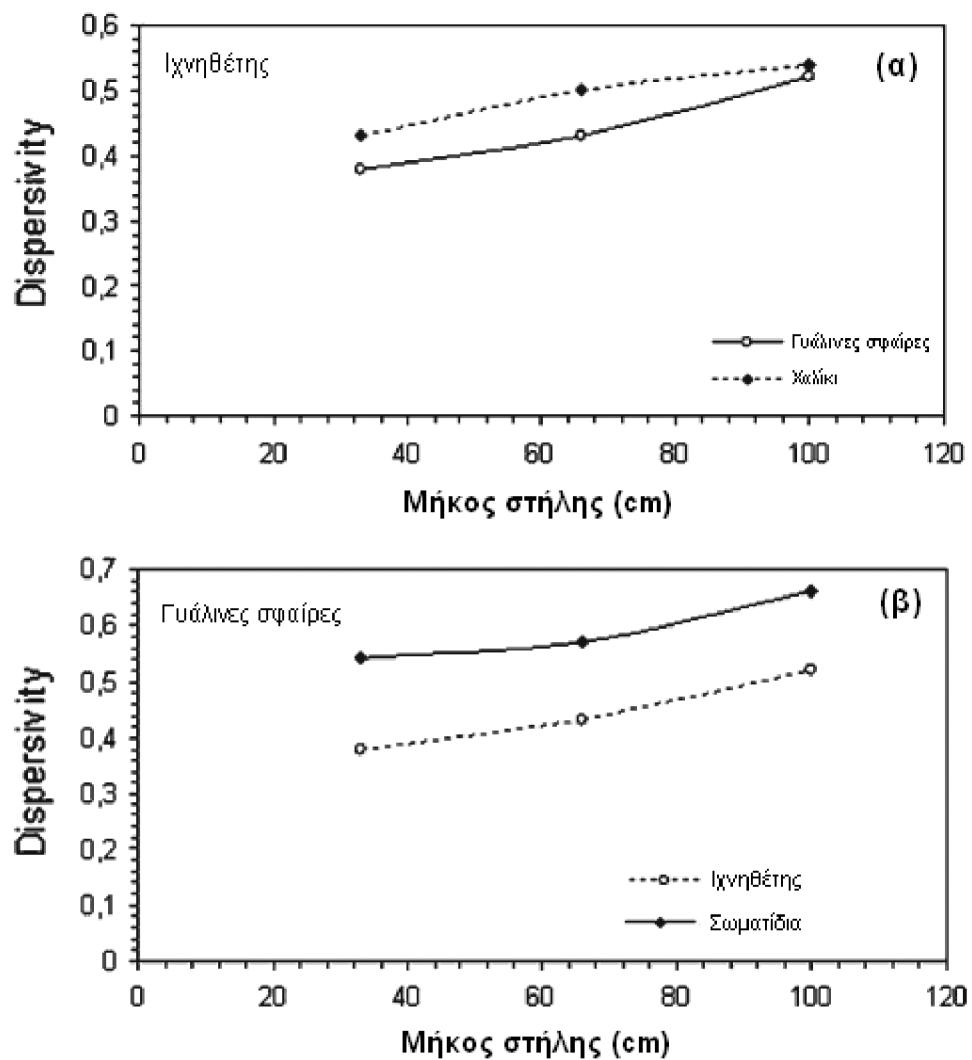
Στην εικόνα 4.7 δίνεται ο συντελεστής διαμήκους υδροδυναμικής διασποράς για τον ιχνηθέτη και τα αιωρούμενα σωματίδια, συναρτήσει της ενδοπορώδους ταχύτητας ροής του νερού, για τα δύο πορώδη μέσα στη στήλη μήκους 66 cm.



Εικόνα 4.7: Συντελεστής διαμήκους υδροδυναμικής διασποράς για τον ιχνηθέτη και τα αιωρούμενα σωματίδια, συναρτήσει της ενδοπορώδους ταχύτητας στη στήλη μήκους 66 cm (α) για πληρωτικό υλικό γυάλινες σφαίρες (β) για πληρωτικό υλικό χαλίκι [3]

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο συντελεστής διαμήκους υδροδυναμικής διασποράς αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ροής του νερού, με την μεταξύ τους σχέση να ακολουθεί εκθετικό νόμο και την εμπειρική σταθερά m να παίρνει τιμές από 0.75 έως 0.90.

Η διαμήκης τάση διασποράς αυξάνεται καθώς αυξάνεται το μήκος της στήλης (εικόνα 4.8), φαινόμενο που καλείται “επίδραση της κλίμακας” (*scale effect*).



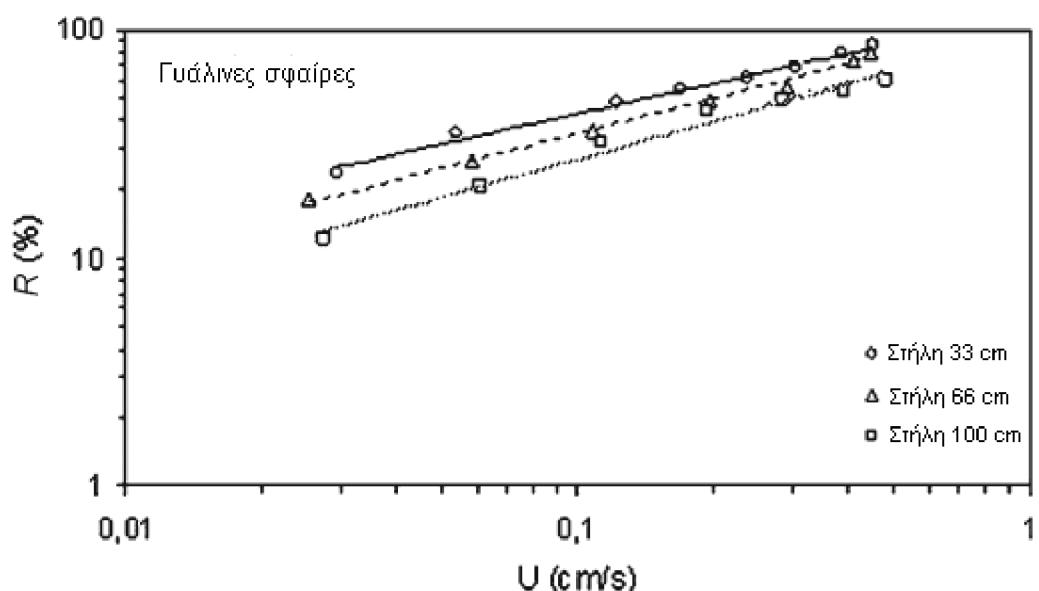
Εικόνα 4.8: Διαμήκης τάση διασποράς (dispersivity) συναρτήσει του μήκους της στήλης. Σύγκριση των τιμών της διαμήκους τάσης διασποράς (α) σε στήλη με γυάλινες σφαίρες και σε στήλη με χαλίκι (β) για τον ιχνηθέτη και τα αιωρούμενα σωματίδια [3]

Από την εικόνα 4.8α συμπεραίνεται ότι οι τιμές της διαμήκους τάσης διασποράς για στήλη με πληρωτικό υλικό χαλίκι είναι μεγαλύτερες απ' ότι για στήλη με πληρωτικό υλικό γυάλινες σφαίρες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της ευρείας κατανομής μεγέθους των κόκκων του χαλικώδους υλικού, το μέγεθος των πόρων δεν είναι το ίδιο αλλά ακολουθεί κι αυτό μια κατανομή, με αποτέλεσμα οι διακυμάνσεις της ενδοπορώδους ταχύτητας να είναι σημαντικές. Αντίθετα, όταν πληρωτικό υλικό είναι οι γυάλινες σφαίρες, που έχουν όλες το ίδιο μέγεθος, η κατανομή του μεγέθους των

πόρων είναι πιο ομοιόμορφη και οι μεταβολές στην ταχύτητα ροής λιγότερο έντονες. Άρα, το χαλικώδες πορώδες μέσο ευνοεί τη διασπορά περισσότερο από τις γυάλινες σφαίρες.

Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι η διαμήκησ τάση διασποράς για τα αιωρούμενα σωματίδια είναι μεγαλύτερη απ' ότι για τον ιχνηθέτη (εικόνα 4.8β), καθώς λόγω της μεγάλης κατανομής μεγέθους τους κινούνται με διάφορες ταχύτητες και έχουν την τάση να διασπείρονται περισσότερο.

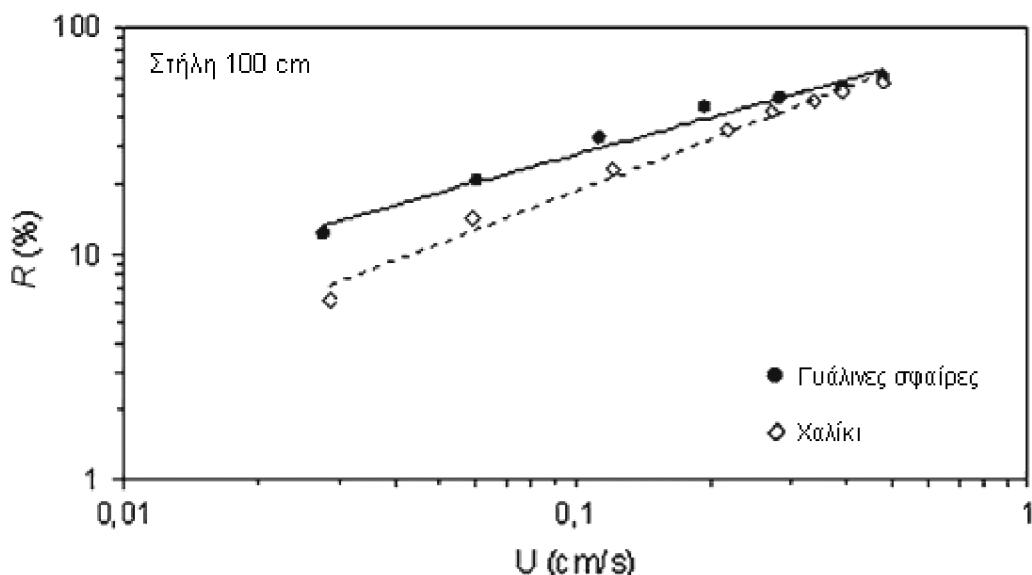
Στην εικόνα 4.9 δίνεται ο ρυθμός ανάκτησης μάζας (R) συναρτήσει της ταχύτητας Darcy στις στήλες μήκουν 33 cm, 66 cm και 100 cm, με πληρωτικό υλικό τις γυάλινες σφαίρες.



Εικόνα 4.9: Ρυθμός ανάκτησης σωματιδίων (R) συναρτήσει της ταχύτητας Darcy (U). Επίδραση του μήκους της στήλης [3]

Το συμπέρασμα που προέκυψε, τόσο για τις στήλες που ήταν πληρωμένες με γυάλινες σφαίρες όσο και για τις στήλες που ήταν πληρωμένες με χαλίκι, ήταν ότι δεδομένης της ταχύτητας ροής, η ανάκτηση μάζας ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος της στήλης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο μεγάλη είναι η στήλη, τόσο πιο σημαντική είναι η κατακράτηση των σωματιδίων αφού οι θέσεις προσρόφησης είναι περισσότερες. Ακόμη, παρατηρείται ότι η ανάκτηση μάζας αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ροής.

Για μια δεδομένη ταχύτητα ροής, η ανάκτηση σωματιδίων στη στήλη με πληρωτικό υλικό γυάλινες σφαίρες είναι μεγαλύτερη απ' ότι στη στήλη με πληρωτικό υλικό χαλίκι (βλέπε Εικόνα 4.10), γεγονός που αποδίδεται στη γεωμετρία και κατανομή των πόρων μέσα στο πορώδες υλικό. Σε στήλη πληρωμένη με χαλίκι, λόγω της ποικιλίας μεγέθους των κόκκων, το μέγεθος των πόρων καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τιμών με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές θέσεις κατακράτησης που να “παγιδεύουν” τα σωματίδια. Αντίθετα, όταν πληρωτικό υλικό είναι οι γυάλινες σφαίρες, που έχουν όλες το ίδιο μέγεθος, οι πόροι αναμένεται να είναι παρόμοιων διαστάσεων και, ως επί το πλείστον, να επικοινωνούν μεταξύ τους. Έτσι, ο ρυθμός ανάκτησης στην έξοδο είναι μεγαλύτερος.



Εικόνα 4.10: Ρυθμός ανάκτησης σωματιδίων (R) συναρτήσει της ταχύτητας Darcy (U). Σύγκριση των ρυθμών ανάκτησης στη στήλη μήκους 100 cm, για πληρωτικό υλικό γυάλινες σφαίρες και χαλίκι [3]

Όσο ελαττώνεται η ταχύτητα ροής, ο ρυθμός ανάκτησης που επιτυγχάνεται για τα δύο πληρωτικά μέσα διαφοροποιείται όλο και περισσότερο. Σε χαμηλές ταχύτητες ροής, που η επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων γίνεται σημαντικότερη, τα σωματίδια ακολουθούν μεγαλύτερες πορείες μέσα στο πορώδες μέσο λόγω των παρακάμψεων που κάνουν και είναι πιο επιρρεπή σε παγίδευση (particle trapping) [3].

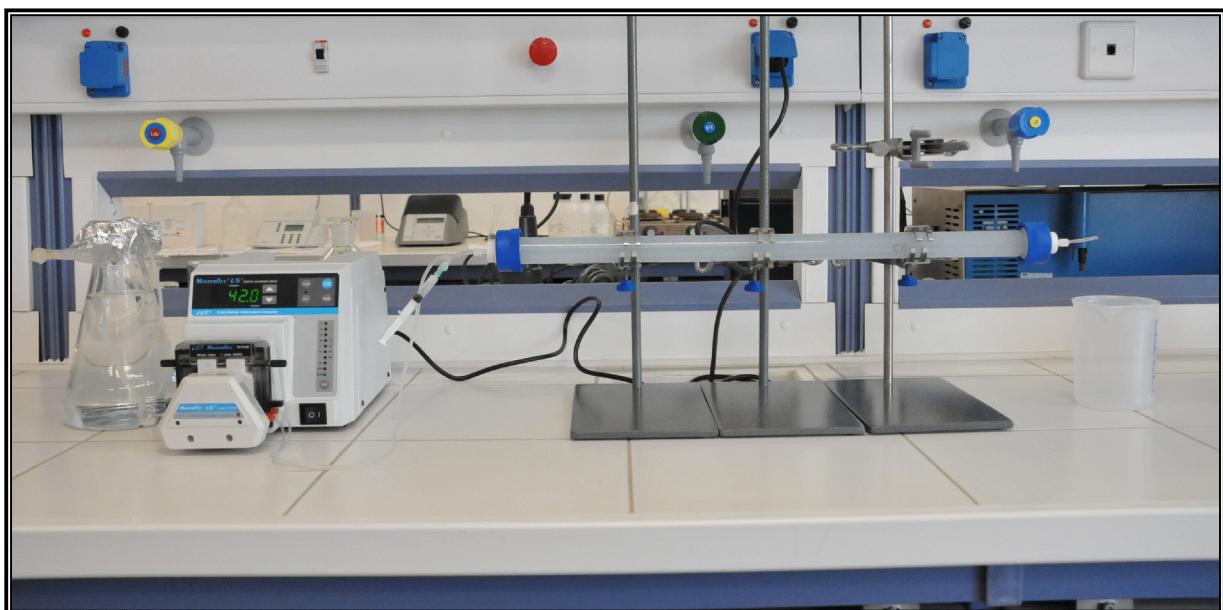
4.2 Πειραματική Μελέτη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η μεταφορά κολλοειδών μικροσφαιρών πολυστυρένιου σε κορεσμένη στήλη. Τα κολλοειδή σωματίδια που μελετήθηκαν έχουν μέγεθος 0.028 μμ, 0.049 μμ, 0.1 μμ, 0.3 μμ, 1 μμ, 3 μμ και 5 μμ.

Ο συντηρητικός ιχνηθέτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν NaBr.

4.2.1 Υλικά και Μέθοδοι

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση των πειραμάτων στο εργαστήριο φαίνεται στην εικόνα 4.11.



Εικόνα 4.11: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση των πειραμάτων

Η πειραματική στήλη που φαίνεται στην εικόνα 4.11 είναι φτιαγμένη από plexiglass (γυαλί) και έχει μήκος 60 cm και εσωτερική διάμετρο 2.5 cm.

Το πληρωτικό υλικό της στήλης είναι γυάλινες σφαίρες (glass beads) διαμέτρου 2 mm, οι οποίες επιλέγονται ως πορώδες μέσο επειδή δεν αντιδρούν χημικά με τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη. Οι σφαίρες καθαρίζονται ξεπλένοντάς τις διαδοχικά σε ακετόνη, εξάνιο, πυκνό διάλυμα HCl (όπου μένουν για

τουλάχιστον δώδεκα ώρες και στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό) και διάλυμα 0.1 M NaOH (όπου και πάλι μένουν για τουλάχιστον δώδεκα ώρες και στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό). Μετά από αυτή τη διαδικασία, οι σφαίρες τοποθετούνται στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C, μέχρι να απομακρυνθεί όλη η υγρασία [4].

Επακολούθως, ζυγίζεται η στήλη (άδεια) και γεμάτη με τις σφαίρες. Από τα ζυγίσματα αυτά προέκυψαν:

Βάρος στήλης = 462.49 gr

Βάρος στήλης και σφαιρών = 946.24 gr

άρα η μάζα των σφαιρών μέσα στη στήλη είναι $946.24 - 462.49 = 483.75$ gr.

Η στήλη με τις σφαίρες τοποθετείται κατακόρυφα (ώστε να μην εγκλωβιστεί αέρας σε αυτήν) και τροφοδοτείται με το διάλυμα τροφοδοσίας μέχρι να γεμίσει. Μόλις γεμίσει, ζυγίζεται. Έχουμε

Βάρος στήλης και σφαιρών και νερού = 1065.04 gr

Άρα το βάρος του νερού μέσα στη στήλη είναι $1065.04 - 946.24 = 118.8$ gr, το οποίο ισοδυναμεί με 118.8 mL, δηλαδή *Pore Volume (PV)* = 118.8 mL.

Ο όγκος της στήλης είναι

$$V_{\text{στήλης}} = A_{\text{στήλης}} \cdot L = (\pi D^2 / 4) \cdot L = [\pi \cdot (2.5 \text{ cm})^2 / 4] \cdot 60 \text{ cm} = 4.9087 \text{ cm}^2 \cdot 60 \text{ cm} = 294.52 \text{ mL}$$

Έτσι, το πορώδες της στήλης υπολογίζεται βάσει της σχέσης

$$n = \frac{V_w}{V_{\text{στήλης}}} = \frac{118.8 \text{ mL}}{294.52 \text{ mL}} = 0.403 \Rightarrow n \cong 0.4 \text{ (ή } 40\%)$$

Η πυκνότητα των στερεών (bulk density) μέσα στη στήλη ισούται με

$$\text{Bulk density} = \frac{M_{\text{σφαιρών}}}{V_{\text{στήλης}}} = \frac{483.75 \text{ gr}}{294.52 \text{ mL}} = 1.642 \text{ gr/mL}$$

Τα πειράματα διεξήχθησαν για τρεις διαφορετικές τιμές παροχής ροής:

- Για παροχή ίση με 2 mL/min, οπότε $1 \text{ PV} = 59.4 \text{ min}$. Η ταχύτητα Darcy ισούται με $q = Q/A = (2 \text{ cm}^3/\text{min})/4.9087 \text{ cm}^2 = 0.407 \text{ cm/min}$, ενώ η ενδοπορώδης (πραγματική) ταχύτητα ισούται με $U = q/n = (0.407 \text{ cm/min})/0.403 = 1.011 \text{ cm/min}$.

- Για παροχή ίση με 4 mL/min, οπότε $1 \text{ PV} = 29.7 \text{ min}$. Η ταχύτητα Darcy ισούται με $q = Q/A = (4 \text{ cm}^3/\text{min})/4.9087 \text{ cm}^2 = 0.815 \text{ cm}/\text{min}$, ενώ η ενδοπορώδης ταχύτητα ισούται με $U = q/n = (0.815 \text{ cm}/\text{min})/0.403 = 2.022 \text{ cm}/\text{min}$.
- Για παροχή ίση με 6 mL/min, οπότε $1 \text{ PV} = 19.8 \text{ min}$. Η ταχύτητα Darcy ισούται με $q = Q/A = (6 \text{ cm}^3/\text{min})/4.9087 \text{ cm}^2 = 1.222 \text{ cm}/\text{min}$, ενώ η ενδοπορώδης ταχύτητα ισούται με $U = q/n = (1.222 \text{ cm}/\text{min})/0.403 = 3.033 \text{ cm}/\text{min}$.

Το διάλυμα που ρέει μέσα στη στήλη (τροφοδοσία) είναι KCl χαμηλής ιοντικής ισχύος (0.01 mM) και υψηλού pH ($\approx 9.5 - 10$). Η χαμηλή ιοντική ισχύς και το υψηλό pH του διαλύματος τροφοδοσίας είναι απαραίτητα προκειμένου να μην έχουμε προσρόφηση των κολλοειδών πάνω στο στερεό πορώδες υλικό της στήλης.

Πριν από κάθε πείραμα, το διάλυμα KCl απαερώνεται μέσα σε καθαρή φιάλη κενού για τουλάχιστον 15 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν τα διαλυμένα αέρια. Η θερμοκρασία του διαλύματος καθ' όλα τα πειράματα είναι περίπου 25 °C.

Προκειμένου το πορώδες μέσο της στήλης να είναι ομοιογενές, το πακετάρισμα γίνεται γεμίζοντας μερικώς τη στήλη με το διάλυμα τροφοδοσίας και ρίχνοντας μέσα τις σφαίρες σε διαδοχικά στρώματα (πάχους 8 cm περίπου), τα οποία πακετάρονται δονώντας τη στήλη. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η στήλη βρίσκεται σε οριζόντια θέση προκειμένου να προσομοιώνει έναν υδροφορέα όπου η μεταφορά των σωματιδίων είναι κυρίως οριζόντια. Σημειώνεται ότι σε πειράματα με στήλες μεγάλων διαστάσεων, όπως αυτά που πραγματοποίησαν οι Ahfir et al. (2008) και κυρίως όταν η παροχή ροής και η μάζα του πακεταρισμένου υλικού είναι μεγάλες, ένας ιδιαίτερα σημαντικός λόγος για τον οποίο η στήλη πρέπει να είναι οριζόντια είναι η αποφυγή ανόμοιου πακεταρίσματος κατά μήκος της στήλης, που θα καθιστούσε το πορώδες μέσο ετερογενές [3].

Τα κολλοειδή σωματίδια που μελετώνται είναι κόκκινες μικροσφαίρες (διαστάσεων 0.028 μμ, 0.049 μμ, 0.3 μμ, 1 μμ και 3 μμ), μπλε μικροσφαίρες (διαστάσεων 0.1 μμ) και πράσινες μικροσφαίρες (διαστάσεων 5 μμ). Τα χρώματα (κόκκινο, μπλε, πράσινο) αντιστοιχούν στο μήκος κύματος φωτός του φάσματος εκπομπής της φθορίζουσας βαφής που είναι ενσωματωμένη μέσα στις μικροσφαίρες. Τα μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής είναι 542 nm και 612 nm αντίστοιχα για τα κόκκινα σωματίδια, 388 nm και 447 nm για τα πράσινα σωματίδια και 388 nm και 482 nm (αντί των 447 nm που προτείνεται από τον κατασκευαστή) για τα μπλε σωματίδια.

Τα ενέσιμα διαλύματα είναι 4 mL διαλύματος NaBr συγκέντρωσης 250 mg/L για τα πειράματα του ιχνηθέτη και 4 mL διαλύματος KCl (0.01 mM), με αρχική συγκέντρωση κολλοειδών ίση με 10 mg/L για τα πειράματα των κολλοειδών.

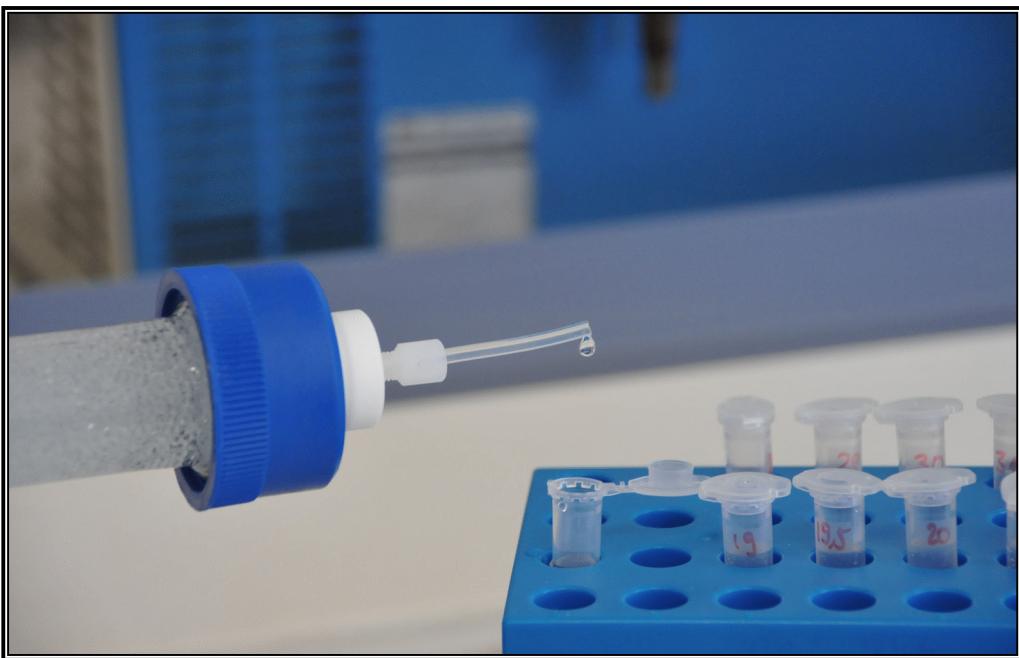
Η εισαγωγή των ενέσιμων διαλυμάτων μέσα στη στήλη γίνεται σε μορφή παλμού (βηματική διαταραχή), με χρήση ένεσης (βλέπε εικόνα 4.12). Η διάρκεια εισαγωγής του διαλύματος μέσα στη στήλη είναι της τάξης των 2.5 sec.



Εικόνα 4.12: Σύστημα εισαγωγής διαλυμάτων μέσα στη στήλη με χρήση ένεσης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων για κάθε μέγεθος κολλοειδών γίνεται κατά προτίμηση ξεκινώντας από τη μεγαλύτερη παροχή τροφοδοσίας προς τη μικρότερη, προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή κινητοποίηση κολλοειδών που έχουν καθιζάνει στο πορώδες μέσο. Ο όγκος του ενέσιμου διαλύματος είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όγκο πόρων (περίπου 3% pore volumes) ώστε να μη διαταράσσεται η ροή μέσα στη στήλη.

Τα δείγματα που λαμβάνονται στην έξοδο της στήλης (βλέπε εικόνα 4.13) έχουν όγκο 1 mL. Οι χρονικές στιγμές λήψης των δειγμάτων διαφέρουν από παροχή σε παροχή. Γενικά, στις μεγαλύτερες τιμές παροχής, τα χρονικά διαστήματα δειγματοληψίας είναι πιο πυκνά καθώς το μέτωπο της συγκέντρωσης μέσα στη στήλη κινείται πιο γρήγορα.



Εικόνα 4.13: Λήψη δειγμάτων στην έξοδο της στήλης

Η συγκέντρωση των κολλοειδών προσδιορίζεται με χρήση φασματοφωτόμετρου (πρόγραμμα CaryEclipse), ενώ η συγκέντρωση του ιχνηθέτη με χρήση ιοντικού χρωματογράφου (πρόγραμμα PeakNet).

4.2.2 Εκτίμηση Παραμέτρων

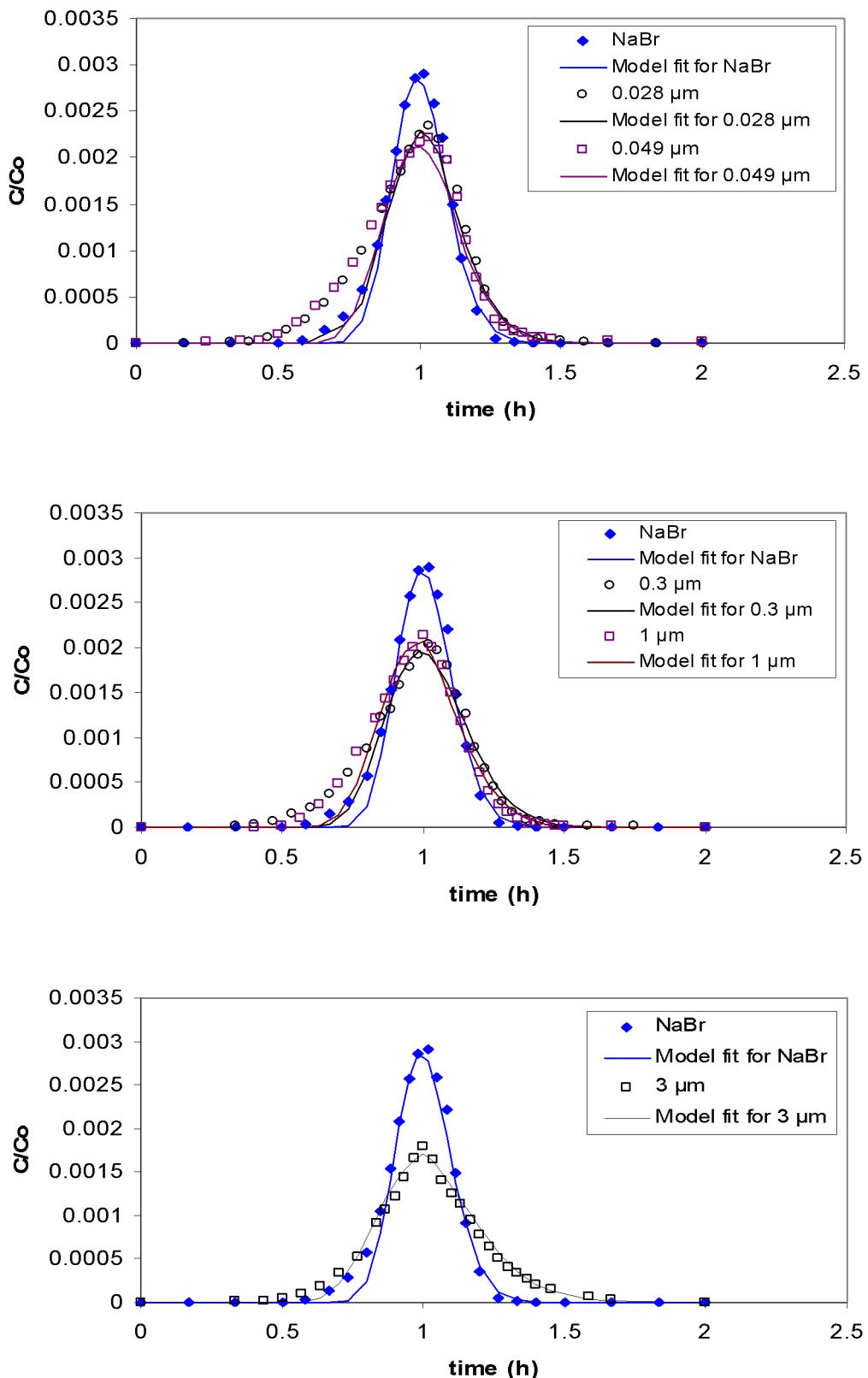
Ο καθορισμός των παραμέτρων στα πλαίσια της παρούσας εργασίας γίνεται με χρήση της μη γραμμικής παλινδρομικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων των Levenberg – Marquardt. Ο σκοπός της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων είναι η εκτίμηση των παραμέτρων του μοντέλου που ελαχιστοποιεύν το υπολειμματικό άθροισμα των τετραγώνων ανάμεσα στα θεωρητικά (προσομοιωμένα) και στα πειραματικά δεδομένα.

Προκειμένου το μοντέλο μεταφοράς κολλοειδών (σχέση (3.14)) να προσαρμοστεί με τα πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκε το μη γραμμικό παλινδρομικό πρόγραμμα ελαχίστων τετραγώνων COLLOIDFIT, το οποίο εκτιμά τις τιμές των παραμέτρων διασποράς, προσκόλλησης και μετασχηματισμού. Το COLLOIDFIT χρησιμοποιεί την υπορουτίνα mqmin για την προσαρμογή των δεδομένων και τις υπορουτίνες qdag και twodq για την αριθμητική εκτίμηση των απλών και διπλών ολοκληρωμάτων αντίστοιχα, που εμφανίζονται στην εξίσωση (3.15).

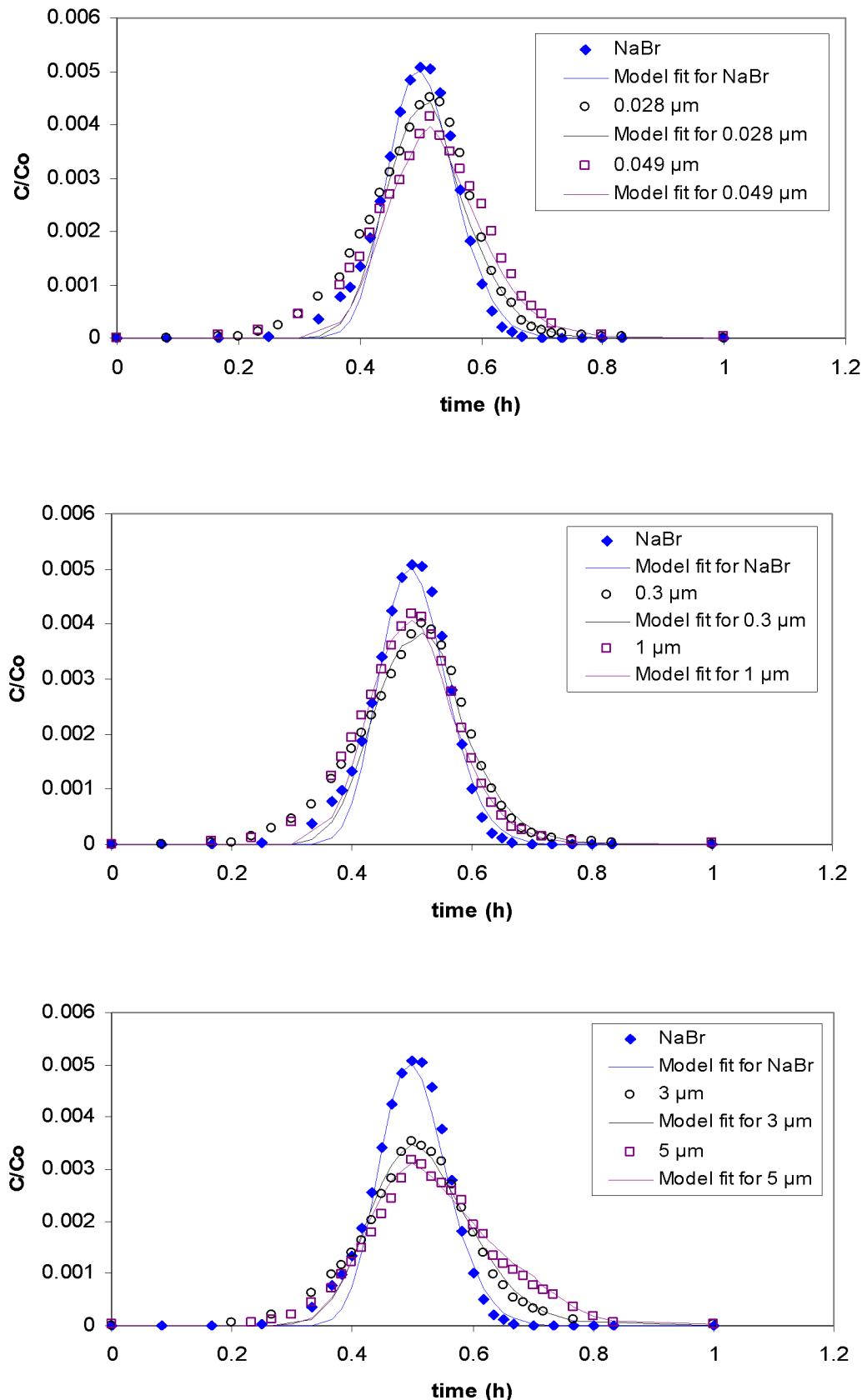
Κατά τη διαδικασία προσαρμογής (fitting), παρέχονται στο COLLOIDFIT οι πειραματικές τιμές των ρ , θ , C_o και t_p καθώς και η καμπύλη συγκεντρώσεων ενός δεδομένου πειράματος. Το COLLOIDFIT εκτιμά οποιαδήποτε από τις έξι παραμέτρους (U , D , k_c , k_r , λ , λ^*), ωστόσο δεν πρέπει να προσαρμόζονται περισσότερες από τρεις παράμετροι τη φορά. Για τα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, οι παράμετροι λ και λ^* λαμβάνονται ίσες με μηδέν, αφού τα κολλοειδή δεν υπόκεινται σε μετασχηματισμό. Το πρόγραμμα υπολογίζει τις παραμέτρους ώσπου οι θεωρητικές και οι πειραματικές καμπύλες συγκέντρωσης να ταιριάζουν, μέσα σε ένα αποδεκτό πλαίσιο λάθους.

4.2.3 Αποτελέσματα και Συμπεράσματα

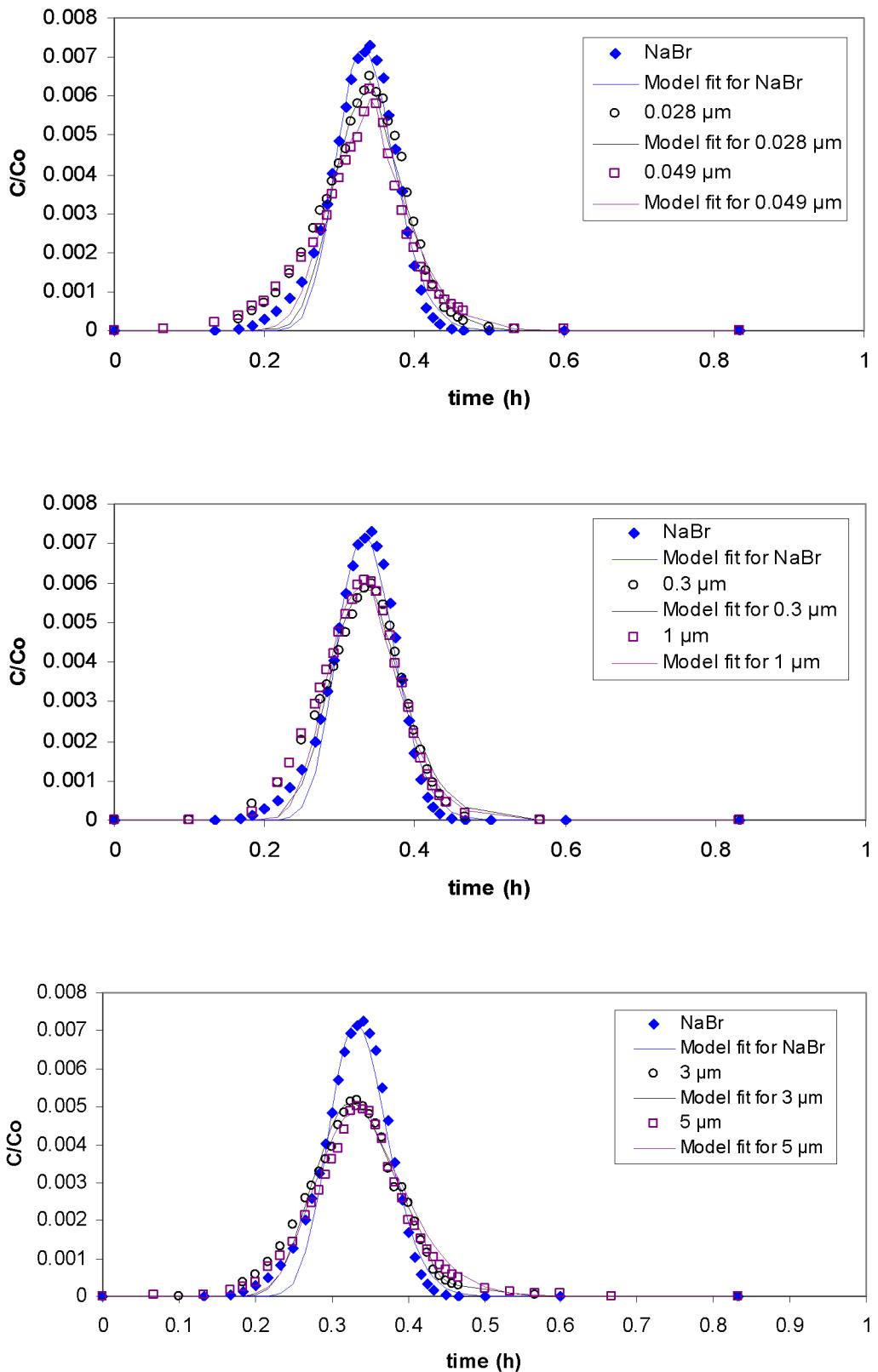
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και τη μοντελοποίηση δίνονται στα παρακάτω γραφήματα, όπου για σύγκριση παρατίθενται και τα αποτελέσματα για τον ιχνηθέτη.



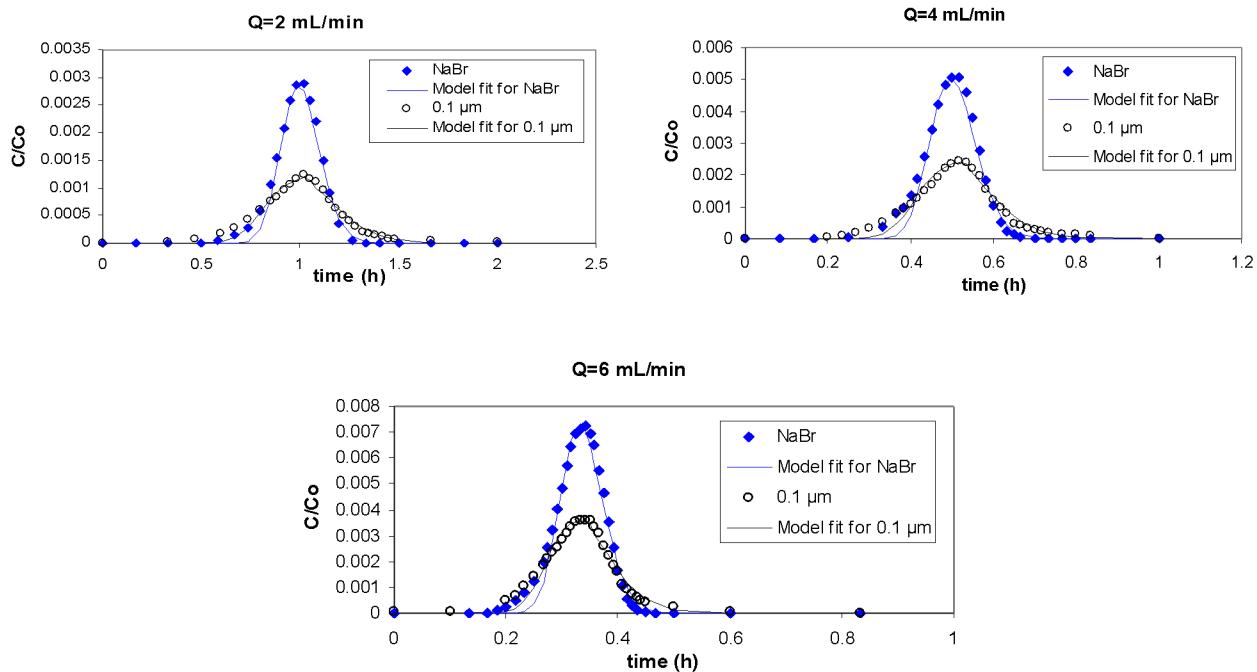
Γράφημα 4.1: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ιχνηθέτη (NaBr) και κολλοειδών, για παροχή ροής 2 mL/min



Γράφημα 4.2: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ιχνηθέτη (NaBr) και κολλοειδών, για παροχή ροής 4 mL/min



Γράφημα 4.3: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ιχνηθέτη (NaBr) και κολλοειδών, για παροχή ροής 6 mL/min



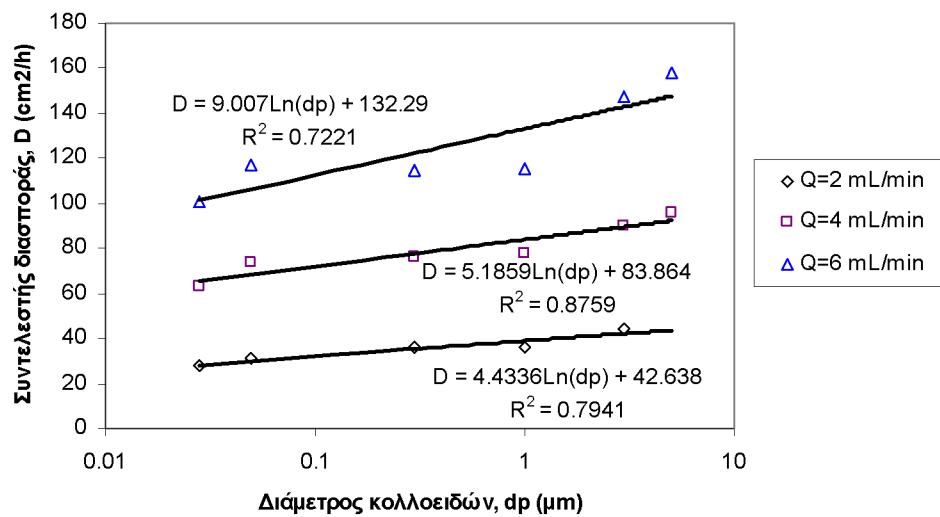
Γράφημα 4.4: Καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ιχνηθέτη (NaBr) και κολλοειδών $0.1 \mu\text{m}$, για παροχές ροής 2, 4 και 6 mL/min

Από τα γραφήματα αυτά βλέπουμε ότι η μέγιστη τιμή του C/C_0 για τα κολλοειδή είναι μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή για τον ιχνηθέτη. Η επίδραση του φαινόμενου “size exclusion” είναι φανερή, καθώς οι καμπύλες κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για τα κολλοειδή εμφανίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με την καμπύλη για τον συντηρητικό ιχνηθέτη (πράγμα που φαίνεται από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν τα κολλοειδή σε πρώιμους χρόνους). Ωστόσο, μεταξύ των κολλοειδών παραπλήσιου μεγέθους (0.028 και $0.049 \mu\text{m}$, 0.3 και $1 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$ και $5 \mu\text{m}$) εντοπίζονται πολύ μικρές διαφορές καθώς οι πόροι που δημιουργούνται από τις γυάλινες σφαίρες των 2 mm είναι αρκετά μεγάλοι σε σχέση με το μέγεθος των κολλοειδών ($d_p \ll 5\%$ $d_{\text{glass beads}} = 100 \mu\text{m}$).

Το ποσοστό ανάκτησης μάζας κολλοειδών στην έξοδο της στήλης είναι της τάξης του 100%, εκτός από την περίπτωση των κολλοειδών μεγέθους $5 \mu\text{m}$ για παροχή ροής 4 mL/min , όπου το ποσοστό ανάκτησης μάζας ήταν περίπου 90% και από την περίπτωση των κολλοειδών μεγέθους $0.010 \mu\text{m}$, όπου το ποσοστό ανάκτησης μάζας ήταν περίπου 80% καθ' όλα τα πειράματα. Για τα κολλοειδή των $5 \mu\text{m}$ μια τέτοια

συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη λόγω του μεγάλου μεγέθους τους και της σχετικά χαμηλής ταχύτητας ροής κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, που ευνοούν την προσρόφηση των σωματιδίων πάνω στο πορώδες μέσο. Ωστόσο, τέτοια συμπεριφορά δεν ήταν αναμενόμενη για τα κολλοειδή των 0.010 μμ καθώς σωματίδια μεγαλύτερων διαστάσεων από αυτά δεν κατακρατήθηκαν στη στήλη. Πιθανώς το χρώμα των σωματιδίων αυτών να επηρεάζει τη συμπεριφορά τους, συντελώντας έτσι στην προσκόλλησή τους πάνω στα στερεά του πορώδους μέσου ή στην εσωτερική επιφάνεια της στήλης. Σημειώνεται επίσης ότι οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις των κολλοειδών αυτών προέκυψαν πολύ μικρότερες από τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων κολλοειδών, παρουσιάζοντας και σε αυτό ανώμαλη συμπεριφορά (η καμπύλη για τα 0.010 μμ θα έπρεπε να βρίσκεται ανάμεσα στις καμπύλες των 0.049 μμ και των 0.030 μμ).

Οι συντελεστές διασποράς των κολλοειδών, όπως προέκυψαν με χρήση του προγράμματος COLLOIDFIT, παρουσιάζονται στο γράφημα 4.5.



Γράφημα 4.5: Συντελεστές διασποράς συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων και της παροχής ροής

Η διασπορά των κολλοειδών εξαρτάται τόσο από το μέγεθός τους όσο και από την ταχύτητα ροής του ρευστού μέσα στη στήλη. Από το γράφημα 4.5 προκύπτει ότι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς δείχνει να αυξάνεται με το μέγεθος των κολλοειδών, με την αύξηση αυτή να είναι πιο αισθητή σε μεγαλύτερες ταχύτητες

ροής. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα από άλλες πειραματικές μελέτες [7], όπου ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς μειώνεται με το μέγεθος των κολλοειδών. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι στην παρούσα προσομοίωση κάτι δεν έχει γίνει σωστά και απαιτείται περαιτέρω και πιο προσεκτική ανάλυση και μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων ώστε αυτά να συμφωνήσουν με τα αποτελέσματα από βιβλιογραφικές πηγές.

Ο συντελεστής μοριακής διάχυσης των κολλοειδών σωματιδίων μπορεί να εκτιμηθεί από την παρακάτω σχέση, η οποία προτάθηκε από τον Einstein:

$$D_e = \frac{k_B T}{3\pi\mu_w d_p}$$

όπου

k_B : σταθερά Boltzmann ($1.38065 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T: θερμοκρασία ρευστού

μ_w : δυναμική συνεκτικότητα ρευστού (νερού)

d_p : διάμετρος σωματιδίου

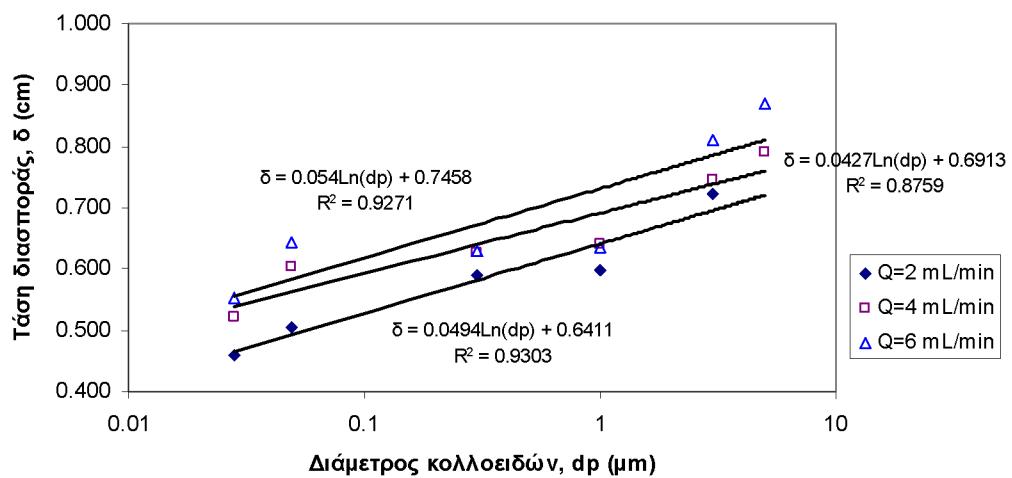
Θεωρώντας θερμοκρασία νερού ίση με $T = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$ και δυναμική συνεκτικότητα του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία ίση με $0.89 \cdot 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, οι συντελεστές μοριακής διάχυσης των κολλοειδών σωματιδίων που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δίνονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Συντελεστές μοριακής διάχυσης κολλοειδών σωματιδίων

	$D_e (\text{cm}^2/\text{s})$	$D_e (\text{cm}^2/\text{h})$
colloids 0.028 μm	1.75178E-07	6.31E-04
colloids 0.049 μm	1.00102E-07	3.60E-04
colloids 0.010 μm	4.905E-08	1.77E-04
colloids 0.030 μm	1.635E-08	5.886E-05
colloids 1 μm	4.905E-09	1.7658E-05
colloids 3 μm	1.635E-09	5.886E-06
colloids 5 μm	9.80999E-10	3.5316E-06

Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής μοριακής διάχυσης για τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι μικρότερος απ' ότι για τα μικρότερα και τάξεις μεγέθους μικρότερος από το συντελεστή διασποράς.

Για το λόγο αυτό, η διάχυση μπορεί να αγνοηθεί και η τάση διασποράς του μέσου μπορεί να υπολογιστεί διαιρώντας απλά το συντελεστή διασποράς D με την ενδοπορώδη ταχύτητα. Η τάση διασποράς (δ ή a_L) θεωρείται ιδιότητα του πορώδους μέσου κατά τη μεταφορά διαλυμένων ουσιών σε κορεσμένο σύστημα. Ωστόσο, για τα κολλοειδή, το δ δεν είναι σταθερό αλλά μεταβάλλεται με το μέγεθος των κολλοειδών (γράφημα 4.6).



Γράφημα 4.6: Τάση διασποράς συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων και της παροχής ροής

Από το γράφημα 4.6 προκύπτει ότι η τάση διασποράς αυξάνεται με το μέγεθος των κολλοειδών, πράγμα που και πάλι δε συμφωνεί με τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα από άλλες πειραματικές μελέτες [7], όπου η τάση διασποράς μειώνεται με το μέγεθος των κολλοειδών. Περαιτέρω λοιπόν ανάλυση απαιτείται και σε αυτήν την περίπτωση ώστε να διαπιστωθεί αν και γιατί τα πειραματικά δεδομένα δε συνάγουν με τη θεωρία.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Τσούτσος Θ. (2002). *Αειφόρος Ανάπτυξη.* Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης.
- [2] Χρυσικόπουλος Κ. (2006). *Καθαρισμός Νερού.* Πανεπιστημιακές Σημειώσεις Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών.
- [3] Ahfir N.-D., Benamar A., Alem A. (2008). *Influence of Internal Structure and Medium Length on Transport and Deposition of Suspended Particles: A Laboratory Study.*
- [4] Bergendahl J., Grasso D. (1999). *Prediction of Colloid Detachment in a Model Porous Media: Thermodynamics.* AIChE Journal, Vol. 45, No 3.
- [5] Bradford S.A., Yates S.R., Bettahar M., Simunek J. (2002). *Physical Factors Affecting the Transport and Fate of Colloids in Saturated Porous Media.*
- [6] Hunter R.J. (1995). *Foundations of Colloid Science – Volume I.* Oxford University Press.
- [7] Keller A.A., Sirivithayapakorn S., Chrysikopoulos C.V. (2004). *Early Breakthrough of Colloids and Bacteriophage MS2 in a Water – Saturated Sand Column.* Water Resources Research, Vol. 40.
- [8] Khilar K.C., Tushar Kanti Sen. (2005). *Review on Subsurface Colloids and Colloid – Associated Contaminant Transport in Saturated Porous Media.*
- [9] McCarthy J.F., Zachara J.M. (1989). *Subsurface Transport of Contaminants.*
- [10] Ryan J.N., Elimelech M. (1995). *Colloid Mobilization and Transport in Groundwater.*

- [11] Voyutsky S. (1978). *Colloid Chemistry*. Mir Publishers.
- [12] Walter J. Weber Jr, Francis A. Digiano. (1996). *Process Dynamics in Environmental Systems*.

ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ INTEPNET

- [13] http://www.malvern.de/LabGer/industry/colloids/Stabilized_colloid_system.gif
- [14] <http://wefcol.vub.ac.be/wefcol/lectures/hanoi/h1.pdf>