



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΙΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ»

ΧΑΤΖΗΣΤΑΜΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ
ΔΙΠ. ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ Γ. ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)
ΚΕΛΕΣΙΔΗΣ Β. ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ Β. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΧΑΝΙΑ,
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2008

QE
391
.S6
C493
2008
C.1

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής, έγινε με τη βοήθεια και τη συμπαράσταση ορισμένων ανθρώπων που θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τον επιβλέποντα της εργασίας μου αναπληρωτή καθηγητή κ. Χρηστίδη Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθειά του, τις συμβουλές του και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Κελεσίδη Βασίλειο, αναπληρωτή καθηγητή και τον κ. Πεδικάτση Βασίλειο καθηγητή που δέχτηκαν αρχικά να αξιολογήσουν την εργασία αυτή αλλά και για τις εύστοχες παρατηρήσεις που έκαναν στο κείμενο .

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Φώσκολο ομότιμο καθηγητή ο οποίος με βοήθησε να ξεπεράσω πολλά προβλήματα κατά τη διάρκεια της εργασίας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες για τους υποψήφιους διδάκτορες Μακρή Παγώνα, Πρατικάκη Αλέξανδρο και Τριανταφύλλου Γεώργιο αλλά και τους φίλους μου Καραντζή Αικατερίνη και Παναγόπουλο Γεώργιο M.sc Γεωλόγους που υπήρξαν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την αμέριστη συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ, ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ	iv
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ	3
1.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	3
1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	5
1.2.1. Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια.....	6
1.2.2. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.....	7
1.2.3. Η διόγκωση και η ενυδάτωση.....	8
1.2.4. Κolloειδείς ιδιότητες.....	8
1.2.5 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση	10
1.2.6. Αντιδράσεις με οργανικές ουσίες.....	11
1.2.7. Φορτίο κρυσταλλικής δομής.....	12
1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ.....	13
1.3.1. Χυτήρια	13
1.3.2. Πολφοί γεωτρήσεων	13
1.3.3. Έργα Πολιτικού μηχανικού	15
1.3.4. Προσροφητές	16
1.3.5 Στερεοποίηση – σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 –ΧΟΥΜΙΚΑ	19
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	19
2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ.....	19
2.3 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	20
2.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΥΔΑΤΑ.....	21
2.5 ΔΟΜΗ ΧΟΥΜΙΚΩΝ.....	22
2.6 ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	25
3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	25
3.2. ΕΙΔΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	27

3.3.1. Γενικά.....	29
3.3.1. Γενικά.....	29
3.3.2. Μοντέλα σταθερού pH.....	30
3.3.2.1 Ισόθερμη Langmuir.....	30
3.3.2.2 Ισόθερμη Freundlich.....	31
3.3.2.3 Γραμμική ισόθερμη.....	32
3.3.2.4 Ισόθερμη Redlich-Peterson.....	33
3.3.2.5 Ισόθερμη B.E.T.....	34
3.3.3. Μοντέλα σε μεταβλητό pH.....	34
3.3.3.1 Μοντέλο σταθερής χωρητικότητας CCM.....	36
3.3.3.2 Μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (DDLm).....	37
3.3.3.3 Μοντέλο τριπλού στρώματος (TLM).....	38
3.3.4. Κινητική της Προσρόφησης.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΡΕΟΛΟΓΙΑ.....	41
4.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	41
4.2. ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ.....	42
4.3. ΜΗ ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ.....	43
4.3.1 Χρονικά μη εξαρτώμενη συμπεριφορά	44
4.3.1.1. Ρευστά διατμητικής λέπτυνσης ή ψευδοπλαστικά.....	45
4.3.1.2. Ψευδοπλαστικά με τάση διολήθησης (yield- visco plastic).....	46
4.3.1.3. Ρευστά διατμητικής πάχυνσης.....	48
4.3.2. Χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά.....	49
4.3.2.1 Θιξοτροπία.....	50
4.3.2.1 Ρεοπηξία.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ.....	53
5.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	53
5.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	57
5.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων για τις ισόθερμες προσρόφησης.....	57
5.2.2. Φασματοφωτομετρία.....	57
5.3.pH.....	59

5.4 . ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ.....	60
5.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	62
5.5.1. Προετοιμασία των δειγμάτων.....	65
5.5.2 Μέτρηση του ιξώδους.....	66
5.5.3 Μέτρηση θιξοτροπίας.....	67
5.5.4. Ισχύς πηκτώματος (gel-strength).....	67
5.6. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ LASER.....	67
5.7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	69
5.7.1. Προετοιμασία δειγμάτων.....	71
5.8 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ –Χ.....	71
5.8.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	75
6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	75
6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	78
6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ.....	79
6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΑΣ.....	101
6.5. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ.....	102
6.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α-ΡΕΟΛΟΓΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ	110
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β-ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΑΣ	124
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – Γ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	140

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1: Δομή σμεκτιτών.....	3
1.2: Δείγμα που παρουσιάζει θιξοτροπία	9
1.3: Προσρόφηση οργανικού ρύπου σε οργανική άργιλο	18
2.1:Σχηματική αναπαράσταση δομής χουμικών οξέων.....	23
3.1:Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης.....	26
3.2: Ισόθερμη Freundlich.....	32
3.3: Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης.....	33
3.4: Σχηματική αναπαράσταση επιφανειακής συμπλοκοποίησης ιόντων	36
3.5: Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας.....	36
3.6: Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο της Διάχυτης Στοιβάδας.....	38
3.7:Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο τριπλής στοιβάδας.....	39
4.1: Απεικόνιση γραμμικής και τυρβώδους ροής.....	41
4.2: Απεικόνιση της απλής διατμητικής ροής.....	42
4.3: Εξάρτηση της διατμητικής τάσης από τη διαφορική κλίση της ταχύτητας για νευτώνεια και μη νευτώνεια ρευστά	49
4.4: Δοκιμή διάτμησης θιξοτροπικού υλικού με μικρό και μεγάλο χρόνο ηρεμίας	50
4.5: Πειράματα αύξησης τάσης διάτμησης και ρυθμού διάτμησης σε βήματα	51
4.6: Σχηματικό διάγραμμα θιξοτροπικού και ρεοπεκτικού ρευστού.....	52
5.1:Σχηματική αναπαράσταση φυγοκεντρικού σωλήνα.....	54
5.2: Οργανόγραμμα πειραματικής διαδικασίας.....	56
5.3: Σχηματικό διάγραμμα ποσοτικής φασματοφωτομετρίας.....	58
5.4: Συσκευή τύπου Quantasorb, της εταιρείας Quantachrome.....	61
5.5: Ιξωδόμετρο Grace Instrument M3500a.....	62
5.6: Τυπική επιφάνεια εργασίας λογισμικού.....	64
5.7:Τυπικά διαγράμματα Διατμητικής τάσης - Ρυθμού διάτμησης.....	65
5.8: Hamilton Beach μίξερ	66
5.9 : Ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern.....	68
5.10: Η υπέρυθρη περιοχή στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.....	69
5.11:Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου διπλής δέσμης	70
5.12:Περίθλαση ακτίνων -Χ σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.....	72
5.13: Περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ τύπου D500της εταιρείας Siemens.....	73
6.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Saz-1.....	75

6.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος 4.2.....	75
6.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Texas.....	76
6.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Zenith.....	76
6.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Zenith.....	77
6.6: Ισόθερμες προσρόφησης χουμικών αλάτων των σμεκτιτών που χρησιμοποιήθηκαν.....	78
6.7: Ρεογράμματα του δείγματος Saz-1 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	80
6.8: Ρεογράμματα του δείγματος 4.2 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	81
6.9: Ρεογράμματα του δείγματος Texas για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	82
6.10: Ρεογράμματα του δείγματος Zenith για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	83
6.11: Ρεογράμματα του δείγματος Swy-2 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	84
6.12: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Swy-2.....	85
6.13: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - έναρξη σημείου ολίσθησης δείγματος Swy-2.....	86
6.14: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Zenith.....	87
6.15: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Zenith.....	88
6.16: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Texas.....	89
6.17: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Texas.....	90
6.18: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος 4.2.....	91
6.19: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος 4.2.....	92
6.20 Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Saz-1.....	93
6.21: Σύγκριση συγκέντρωσης χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Saz-1.....	94
6.22: Σύγκριση φορτίου κρυσταλλικής δομής-πλαστικού ιξώδους, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	95
6.23: Σύγκριση φορτίου κρυσταλλικής δομής-σημείου έναρξης ολίσθησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	96
6.24: Σύγκριση πυκνότητας φορτίου κρυσταλλικής δομής-πλαστικού ιξώδους, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	99
6.25: Σύγκριση πυκνότητας φορτίου κρυσταλλικής δομής-σημείου έναρξης ολίσθησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών.....	100
6.26: Θιξοτροπική συμπεριφορά δείγματος Saz-1 με προσθήκη 200 ppm χουμικών.....	101
6.27: Σύγκριση κοκκομετρικής κατανομής αρχικού δείγματος Swy-2 και δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών.....	102
6.28.: Σύγκριση κοκκομετρικής κατανομής αρχικού δείγματος Texas και δείγματος Texas με προσθήκη 100 ppm χουμικών.....	103
6.29: Φασματοφωτομετρίας αρχικού δείγματος Swy-2 και δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων	104
6.30.: Φασματοφωτομετρίας αρχικού δείγματος Saz-1 και δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων	105

Κατάλογος Πινάκων

1.1: Διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	4
2.1. Στοιχειακή ανάλυση των χουμικών συστατικών.....	22
2.2. Ομάδες χουμικών.....	23
3.1: Σύγκριση Φυσικής- Χημικής ρόφησης αερίων από επιφάνεια στερεών .	28
4.1: Τυπικές τιμές ιξώδους συστατικών σε θερμοκρασία δωματίου.....	43
5.1: Μπεντονίτες διαφορετικού φορτίου που χρησιμοποιήθηκαν.....	53
5.2. Χαρακτηριστικά ιξωδομέτρου.....	63
5.3. Εύρος μετρήσεων οργάνου.....	64
6.1: Παράμετροι μοντέλου Freundlich.....	79
6.2: Τιμές πλαστικού ιξώδους σε cP.....	79
6.3: Τιμές τάσης διολίσθησης (ή τ_0^B) σε Pa.....	80
6.4: Σύγκριση δύναμης γέλης 10 sec-10 min των δειγμάτων για διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών.....	97
6.5: Πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων.....	98

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταφορά της φυσικής οργανικής ύλης και των ανόργανων ή οργανικών ρύπων στα εδάφη και τα υπόγεια ύδατα, καθορίζεται σε ένα μεγάλο ποσοστό από την περιεκτικότητα του νερού σε κολλοειδή σωματίδια (αργίλους, ανόργανα οξείδια). Αυτό συμβαίνει γιατί τέτοια σωματίδια μπορούν να προσροφήσουν τα διαλυμένα υλικά. Ιδιότητες όπως η κροκίδωση, το φορτίο κρυσταλλικής δομής και το ιζώδες, παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά των σωματιδίων.

Είναι ήδη γνωστό από προηγούμενες εργασίες (Christidis et al. 2006) ότι το φορτίο κρυσταλλικής δομής, είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτών. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η αρνητική συσχέτιση μεταξύ φορτίου κρυσταλλικής δομής και ιζώδους είναι πιο έντονη για σμεκτίτες με κρυσταλλικό φορτίο που κυμαίνεται μεταξύ 0.425 και 0.47 eq/huc.

Στόχος της εργασίας ήταν η διερεύνηση της ρεολογικής συμπεριφοράς των σμεκτιτών διαφορετικού φορτίου κρυσταλλικής δομής, μετά από την προσθήκη χουμικών οξέων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν νατριούχοι σμεκτίτες διαφορετικού φορτίου κρυσταλλικής δομής, στους οποίους προστέθηκαν χουμικά οξέα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0.5 έως 200 ppm. Αρχικά έγινε ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων σμεκτίτη που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα προσρόφησης, ρεολογίας και κοκκομετρικής κατανομής, ενώ τέλος για την κατανόηση του είδους της προσρόφησης των χουμικών στους σμεκτίτες, έγιναν πειράματα φασματοσκοπίας υπέρυθρου.

Προκειμένου να ιεραρχηθεί η δουλειά αυτή, η εργασία χωρίστηκε σε επτά κύρια κεφάλαια:

Στο πρώτο κεφάλαιο αναλύεται το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολφών, ο σμεκτίτης. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται ορισμένα στοιχεία για την δομή του, τις ιδιότητές του και τις χρήσεις του.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται τα χουμικά οξέα. Αναφέρονται ορισμένα γενικά στοιχεία, αναλύεται η γένεση και η δομή τους, και τα σύμπλοκα που σχηματίζουν με ιόντα και υδροξείδια των μετάλλων.

Στο τρίτο κεφάλαιο, περιγράφεται το φαινόμενο της προσρόφησης. Αναφέρονται οι μηχανισμοί προσρόφησης, τα είδη της και τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται μια εισαγωγή στις ιδιότητες ροής των ρευστών. Εξηγούνται οι έννοιες του ρυθμού και της τάσης διάτμησης, του ιξώδους και περιγράφονται τα ρεολογικά μοντέλα των ρευστών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, περιγράφονται τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Επίσης γίνεται αναφορά στον τρόπο που προετοιμάστηκαν τα δείγματα πριν από κάθε πειραματική εργασία.

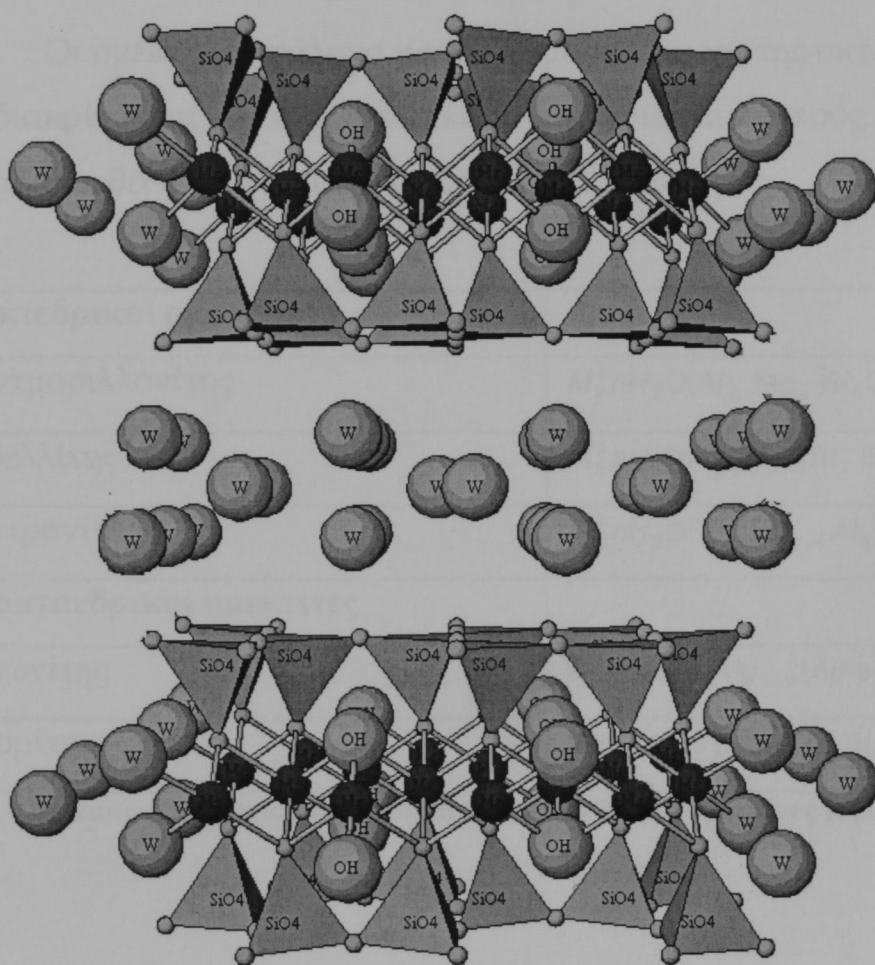
Στο έκτο κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα που λάβαμε από την διεξαγωγή των πειραμάτων.

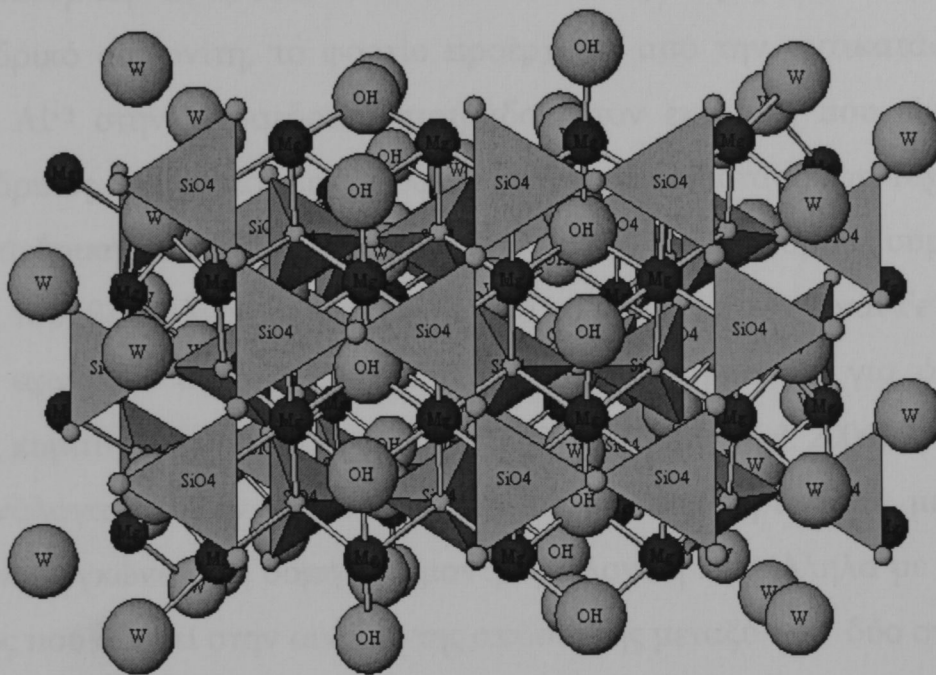
Τέλος στο έβδομο κεφάλαιο, παρατίθενται τα τελικά συμπεράσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Οι σμεκτίτες είναι αργιλικά ορυκτά, με κύριους αντιπροσώπους το μοντμοριλλονίτη, το βειδελλίτη, το νοντρονίτη, το σαπωνίτη και τον εκτορίτη. Οι κρυσταλλίτες από τους οποίους αποτελούνται οι σμεκτίτες, έχουν μέγεθος μικρότερο από 2 μm , στη μεγαλύτερή τους διάσταση. Πρόκειται για φυλλοπυριτικά ορυκτά που αποτελούνται από μια οκταεδρική και δυο τετραεδρικές στοιβάδες οι οποίες συγκρατούνται με ενδιάμεσα κατιόντα. Πιο συγκεκριμένα η οκταεδρική στιβάδα αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου που περιβάλλονται από αρνητικά ιόντα οξυγόνου και υδροξυλίων. Οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από ιόντα πυριτίου που καταλαμβάνουν το κέντρο των τετραέδρων, ενώ τα φορτισμένα ιόντα οξυγόνου, καταλαμβάνουν τις κορυφές του (Brigatti et al., 2006) .





Σχήμα 1.1: Δομή σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στοιβάδας διακρίνονται σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι κυριότεροι από αυτούς.

Διοκταεδρικοί σμεκτίτες	
Μοντοριλλονίτης	$M_y^+ nH_2O(Al_{2y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2$
Βειδελλίτης	$M_x^+ nH_2OAl_2(Si_{x-4}Al_x)Si_4O_{10}(OH)_2$
Νοντρονίτης	$M_x^+ nH_2OFe_2^{3+}(Si_{x-4}Al_x)Si_4O_{10}(OH)_2$
Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	
Σαπωνίτης	$M_{x-y}^+ nH_2O(Mg_{3-y}(AlFe)_y)Si_{4-x}Al_xO_{10}OH_2$
Εκτορίτης	$(Mn_y^+ nH_2O)(Mg_{3-y}Li_ySi_4O_{10})(OH)_2$

Πίνακας 1.1: Διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες (Brigatii et al. 2006)

Στους μοντμοριλλονίτες όπως και γενικά στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες το Al^{+3} μπορεί να αντικατασταθεί στις οκταεδρικές θέσεις από Mg^{+2} στην οκταεδρική στοιβάδα, ενώ στο διοκταεδρικός βείδελλίτη και στον τριοκταεδρικό σαπωνίτη, το φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Si^{+4} από Al^{+3} στην τετραεδρική στοιβάδα. Στον εκτορίτη που είναι επίσης τριοκταεδρικός, το φορτίο του οφείλεται στην αντικατάσταση του Mg^{+2} από Li^{+} στην οκταεδρική στοιβάδα. Τέλος ο νοντρονίτης έχει παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη του βείδελλίτη με τη διαφορά ότι το κύριο κατιόν είναι Fe^{+3} αντί για Al^{+3} . Το αρνητικό αυτό φορτίο που είναι χαρακτηριστικό για όλους τους σμεκτίτες κυμαίνεται από 0.2 έως 0.6 eq/ Si_4O_{10} (Brigatti et al. 2006).

Ανάλογα με την ποσότητα του νερού που βρίσκεται μεταξύ των στρώσεων διογκώνεται η δομή του μοντμοριλλονίτη παράλληλα με τον άξονα c, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο στρωμάτων. Αντίθετα κατά την απομάκρυνση του νερού που βρίσκεται μεταξύ των δύο στρωμάτων, λαμβάνει χώρα συρρίκνωση κατά μήκος του άξονα c (Odom, 1984).

1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι πολυάριθμες χρήσεις και το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τους σμεκτίτες οφείλονται στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, πολλές από τις οποίες δεν παρατηρούνται σε άλλα γνωστά ορυκτά.

Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι σμεκτιτικές άργιλοι είναι αποτέλεσμα (Odom, 1984):

- του μικρού κρυσταλλικού μεγέθους τους
- της ποικιλίας ως προς τη χημική τους σύσταση
- των δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη χημική τους σύσταση
- της μεγάλης ιοντοεναλλακτικής ικανότητας
- της μεγάλης χημικά ενεργής ειδικής επιφάνειας

- της ποικιλίας των τύπων των ανταλλάξιμων ιόντων και του φορτίου επιφανείας
- των αλληλεπιδράσεων με ανόργανα και οργανικά υγρά

1.2.1. Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια

Το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0.2 και 2 μm με μέσο μέγεθος περίπου 0.5 μm . Το σχήμα των μεμονωμένων κρυστάλλων ποικίλει. Μπορεί να είναι ρομβικό, εξαγωνικό, ελασματοειδές ή ινώδες. (Lagaly, 2006).

Το σχήμα των κρυστάλλων και τα χαρακτηριστικά των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων που σχηματίζονται μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές τους ιδιότητες. Οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα (quasicrystals) παρά μονοκρυστάλλους.

Εξαιτίας της τάσης τους για συσσωμάτωση το πραγματικό μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι συχνά αρκετά μικρότερα από το πραγματικό μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των μεμονωμένων κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι κρύσταλλοι αλληλοσυνδέονται, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός τους εκτός βέβαια αν η δύναμη συνάφειας δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές στο πραγματικό μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων παίζει σημαντικό ρόλο σε ιδιότητες όπως η ιοντοεναλλαγή, το ιξώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση (Neal & Cooper, 1983).

Οι φυσικοί σμεκτίτες, κύριο ανταλλάξιμο ιόν των οποίων είναι το νάτριο, έχουν το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού, διότι το φυσικό κρυσταλλικό μέγεθος τείνει να είναι μικρό, ενώ η πίεση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους (Odom, 1984).

1.2.2. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.

Η ανταλλαγή ιόντων, που προσροφώνται αρχικά στις ενδοστρωματικές επιφάνειες, είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων. Τα συνηθέστερα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο, ενώ σπανιότερα εμφανίζονται το νάτριο το κάλιο και το υδρογόνο. Τα κατιόντα ενός μοντμοριλλονίτη που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων της κρυσταλλικής δομής, μπορούν να ανταλλάγουν από άλλα ανόργανα και οργανικά κατιόντα. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται ανάλογα με το ηλεκτροστατικό φορτίο των στρώσεων (Odom, 1984).

Εκτός όμως από τα κατιόντα που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μπορεί να οφείλεται στα δεσμευμένα σωματίδια που βρίσκονται στα όρια των κρυστάλλων, εξαιτίας θραυσμένων δεσμών.

Η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 98% τουλάχιστον στα φορτία που προκύπτουν από τη δομική αντικατάσταση και κατά το πολύ κατά 2% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων (Celik, 2004).

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικές άργιλοι που έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο, εμφανίζουν συνήθως, υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί η ενυδάτωση, που συνδέεται με το νάτριο, μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυσταλλιτών και έτσι να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό ιξώδες. Αντίθετα, σμεκτίτες με παρόμοιο σύσταση, αλλά με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο, ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

Τα ανταλλάξιμα ιόντα των σμεκτιτικών αργίλων καθορίζονται συνήθως από τη χημική σύσταση του μητρικού πετρώματος, αν η γένεση τους οφείλεται σε εξαλλοίωση, ή από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα όταν ο σχηματισμός οφείλεται σε διάλυμα. Η περιεκτικότητα, σε ανταλλάξιμα

κατιόντα, των σμεκτιτικών αργίλων που σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού, το οποίο αποτέθηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να επηρεαστεί κατά δεύτερο λόγο από τα ιόντα των διαλυμάτων των πόρων (Odom, 1984).

1.2.3. Η διόγκωση και η ενυδάτωση

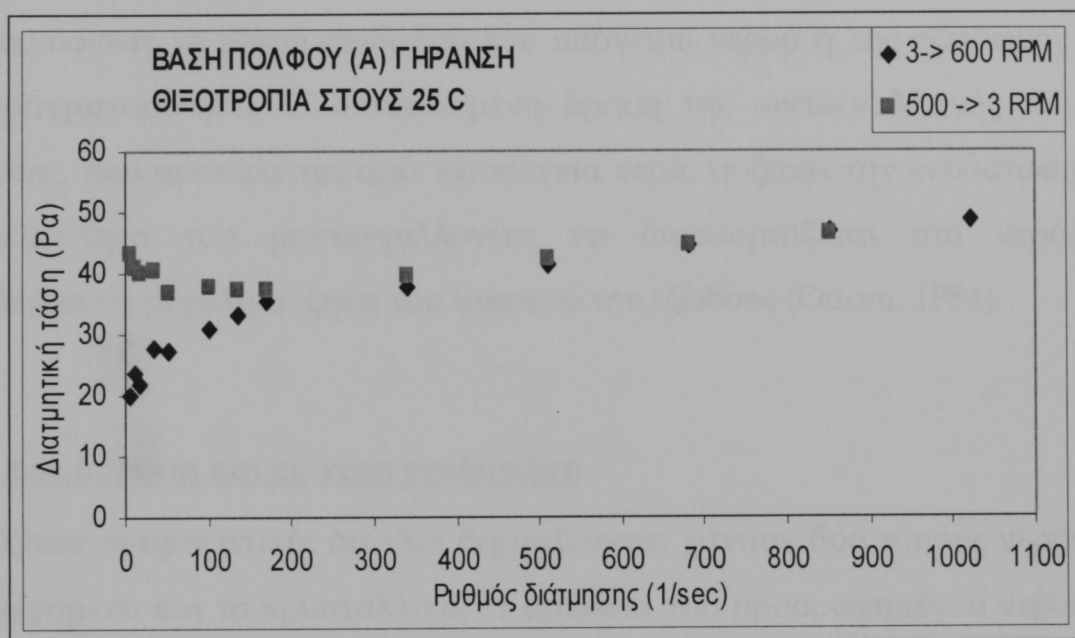
Είναι ιδιότητες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική χρήση των μπεντονιτών. Το φαινόμενο της ενυδάτωσης είναι πολύ έντονο στους νατριούχους μπεντονίτες, οι οποίοι όταν βρεθούν σε υγρό περιβάλλον, διογκώνονται. Με την είσοδο του νερού στον ενδοστρωματικό χώρο, οι κρύσταλλοι του σμεκτίτη αποχωρίζονται προς την κατεύθυνση του άξονα c και η απόσταση των δομικών μονάδων 2:1 αυξάνεται. Μεγάλη ποσότητα νερού, μπορεί να προκαλέσει ακόμα και τον αποχωρισμό των φυλλαρίων.

Σε περίπτωση ξήρανσης παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή συρρίκνωση στη διεύθυνση του άξονα c . (Odom, 1984).

1.2.4. Κολλοειδείς ιδιότητες

Όταν μικρές ποσότητες σμεκτιτικής αργίλου προστίθενται στο νερό, λόγω των χημικών τους ιδιοτήτων προκαλείται διαχωρισμός και διασκορπισμός των κρυσταλλιτών. Επιπλέον το ηλεκτρικό δυναμικό που δημιουργείται, προκαλεί άπωση των κρυστάλλων, που λόγω του μικρού τους μεγέθους παραμένουν αιωρούμενοι και δημιουργούν ένα κολλοειδές σύστημα. Όταν η συγκέντρωση των σμεκτιτών αυτών αυξηθεί μπορεί να προκαλέσουν αντίσταση στη ροή του υγρού και όταν η διατμητική τάση αφαιρεθεί το υγρό αναπτύσσει μία ισχυρή δομή πηκτώματος. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στους σμεκτίτες οι οποίοι έχουν ως ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο. Αντίθετα οι ασβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες, δεν αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες, ούτε επιδεικνύουν θιξοτροπική συμπεριφορά ακόμα και όταν η περιεκτικότητα του αιωρήματος σε στερεό είναι πολύ υψηλή.

Η θιξοτροπία ενός υλικού περιγράφεται από τον δείκτη θιξοτροπίας. Ο δείκτης θιξοτροπίας ορίζεται ως το εμβαδό που εσωκλείεται στην καμπύλη αύξησης του ρυθμού διάτμησης και στην καμπύλη μείωσης του ρυθμού διάτμησης. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδό αυτό, τόσο πιο θιξοτροπικό είναι το υλικό και άρα τόσο πιο δύσκολα μειώνεται το ιξώδες του με τον ρυθμό διάτμησης (Μιχαλάκης, 2004).



Σχήμα 1.2: Δείγμα που παρουσιάζει θιξοτροπία (Μιχαλάκης, 2004).

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι σμεκτίτες οφείλεται κυρίως, στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, την υψηλή ικανότητα να διασπείρονται, στο φορτίο και δευτερευόντως στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων.

Ένα θιξοτροπικό σμεκτιτικό αργιλικό σύστημα μπορεί να μετατραπεί σε ένα σύστημα με ιξώδες μέσω διάτμησης ή αναταραχής. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική για τους πολφούς γεωτρήσεων.

Υπάρχει περίπτωση το ιξώδες σμεκτιτικών αργίλων που προέρχονται από το ίδιο κοίτασμα, να παρουσιάζει έντονη διακύμανση. Οι διαφορές στο ιξώδες σχετίζονται, είτε με την ικανότητα που έχουν οι άργιλοι να διασκορπίζονται είτε με τη φυσική ιοντοεναλλαγή. Οι μοντμοριλλονίτες με υψηλό ιξώδες συνήθως εμφανίζονται κάτω από σχετικά ρηχά υπερκείμενα

στρώματα, έχουν κίτρινο χρώμα, δεδομένου ότι ο διοθενής σίδηρος (Fe^{+2}) έχει οξειδωθεί σε τριοθενή (Fe^{+3}) και περιέχουν μερικά ανταλλάξιμα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, εξαιτίας των υπόγειων νερών, που έχουν αντικαταστήσει τα ιόντα νατρίου. Αντίθετα οι μοντοριλλονίτες με χαμηλότερο και ομοιόμορφο, ως προς τις τιμές του, ιζώδες, εμφανίζονται κάτω από υπερκείμενα στρώματα πάχους μεγαλύτερου των 10m, έχουν μεγάλη αναλογία νατρίου προς ασβέστιο και μαγνήσιο και έχουν μπλε ή πράσινο χρώμα, υποδεικνύοντας τη μικρή επίδραση του υπόγειου νερού ή της οξείδωσης που έχει πραγματοποιηθεί. Η συνδυασμένη δράση της ιοντοεναλλαγής και της οξείδωσης, που προκαλείται από τα υπόγεια νερά, αυξάνει την ενυδάτωση και την ικανότητα του μοντοριλλονίτη να διασκορπίζεται στο νερό, με αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του φυσικού του ιζώδους (Odom, 1984).

1.2.5 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση

Όταν οι σμεκτιτικές άργιλοι θερμαίνονται χάνουν δύο τύπους νερού, το προσροφημένο και το κρυσταλλικό. Η απώλεια του προσροφημένου νερού, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου είναι ενδοστρωματικό, λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200 °C). Η ποσότητα του προσροφημένου νερού που χάνεται, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη φύση των προσροφημένων κατιόντων, και σε μικρότερο βαθμό στη δομή του σμεκτίτη (Farmer & Russell 1971). Το προσροφημένο νερό χάνεται σε ένα μόνο στάδιο, όταν το κύριο προσροφημένο κατιόν είναι το νάτριο και σε δύο στάδια, όταν τα κύρια προσροφημένα κατιόντα είναι ασβέστιο και μαγνήσιο.

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διακυμάνσεις ως προς τη θερμοκρασία στην οποία χάνουν υδροξύλια ή το κρυσταλλικό νερό. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται στην κρυσταλλική δομή, στις δυνάμεις δεσμού κατιόντων-υδροξυλιόντων και στη χημική σύσταση, δεδομένου ότι η απώλεια υδροξυλιόντων προκαλεί καταστροφή της πυριτικής δομής. Επιπλέον, παράγοντες, που επηρεάζουν τη θερμοκρασία απώλειας των υδροξυλίων των

σμεκτιτών, είναι η ανάμιξη δύο σμεκτιτών διαφορετικής σύστασης ή δομής (Grim & Kulbicki, 1961) και ενδεχομένως οι ατέλειες της δομής (Odom, 1984).

Όταν όλο το προσροφημένο νερό αφαιρείται από τις σμεκτιτικές αργίλους, παρατηρείται μία τάση για εκ νέου ενυδάτωση, που εξαρτάται από τη σχετική υγρασία και τις ιδιότητες της αργίλου. Οι σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ενυδατώνονται εκ νέου συνήθως γρηγορότερα και σε χαμηλότερη σχετική υγρασία από τους σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο νάτριο. Αυτή η επίδραση οφείλεται στις ιδιότητες ενυδάτωσης των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Επίσης, η αναλογία και η ποσότητα υγρασίας που μπορεί να προσροφήσει ένας ασβεστο-μαγνησιούχος σμεκτίτης φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερες όταν η αντικατάσταση του αργιλίου από μαγνήσιο στο οκταεδρικό στρώμα είναι υψηλή.

Όταν οι σμεκτιτικές άργιλοι δε θερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από τους 200°C, οι περισσότεροι από αυτές ενυδατώνονται πλήρως αλλά ορισμένες ιδιότητες, όπως η διόγκωση και η ικανότητα διασποράς σε αιώρημα, επηρεάζονται από τη θέρμανση και δεν παραμένουν οι ίδιες. Μελέτες για την ξήρανση των μπεντονιτών, έδειξαν, ότι για να διατηρηθούν οι αρχικές ιδιότητες τους, δεν πρέπει να απομακρυνθεί πλήρως το προσροφημένο ενδοστρωματικό νερό και γι' αυτό σε βιομηχανικό επίπεδο η περιεκτικότητα του προσροφημένου νερού σπάνια μειώνεται κάτω από 8%. (Odom, 1984).

1.2.6. Αντιδράσεις με οργανικές ουσίες

Μια από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των σμεκτιτών είναι η ικανότητα προσρόφησης οργανικών ενώσεων μεταξύ των στρωμάτων τους. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια που είναι ικανή για την προσρόφηση και κατάλυση των οργανικών μορίων λόγω του μικρού τους μεγέθους.

Υπάρχουν πολυάριθμες οργανικές ενώσεις που μπορούν να αντιδράσουν με σμεκτιτικές αργίλους. Αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς δεσμούς που

μπορούν να δημιουργηθούν μεταξύ των επιφανειών οξυγόνου και των οργανικών μορίων,

Η ιδιότητα αυτή των σμεκτιτικών αργίλων, βρίσκει κύρια εφαρμογή στην προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Στην περίπτωση αυτή μικρή ποσότητα αργίλων προστίθεται στο νερό για να προσροφήσει τους ρύπους. Η αφαίρεση των αργίλων στο τέλος της διαδικασίας γίνεται με την προσθήκη χημικών ουσιών που προκαλούν κροκίδωση (Odom, 1984).

1.2.7. Φορτίο κρυσταλλικής δομής

Πρόκειται για μία από τις κυριότερες ιδιότητες των αργιλικών ορυκτών. Το φορτίο των αργιλικών στρωμάτων καθορίζει άλλες ιδιότητες που είναι βασικές για τις βιομηχανικές εφαρμογές όπως ο δείκτης διόγκωσης, η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και οι ρεολογικές ιδιότητες (Czimerova et al 2006, Laird 2006, Christidis et al. 2006). Το φορτίο οφείλεται σε αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στοιβάδες, από χαμηλότερου φορτίου κατιόντα. Έτσι για παράδειγμα το Al^{+3} μπορεί να αντικαταστήσει το Si^{+4} των τετραεδρικών φύλλων ενώ το Al^{+3} των οκταεδρικών θέσεων αντικαθίσταται από Mg^{+2} , Fe^{+2} και Fe^{+3} (Brigatti et al. 2006). Αυτή η περίσσεια στο φορτίο αντισταθμίζεται από ανταλλάξιμα ιόντα (συνήθως Na^{+} και Ca^{+2}). Τα ιόντα αυτά ενυδατώνονται παρουσία νερού, εισέρχονται μεταξύ των στρωμάτων καθιστώντας έτσι δυνατή την συνοχή μεταξύ των στρωμάτων (Su and Shen 2005).

1.3 ΧΡΗΣΕΙΣ

1.3.1. Χυτήρια

Εκατομμύρια τόνοι σμεκτιτών, χρησιμοποιούνται ετησίως στη μεταλλουργική βιομηχανία, για την παρασκευή άμμων χυτηρίων. Με βάση τον τύπο του κράματος και του μεγέθους των χυτών, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μίγματα προϊόντων που περιέχουν ανθρακικά υλικά και άλλα πρόσθετα στην μέθοδο της άμμου καλουπιών χυτηρίων, για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα.

Η αναλογία που αναμειγνύονται οι σμεκτιτικοί άργιλοι με άμμο και νερό είναι 5-10%. Σκοπός της ανάμειξης αυτής, είναι να αποκτήσει η άμμος πλαστικότητα και συνεκτικότητα, ώστε να είναι δυνατή η μορφοποίησή της σε καλούπια.

Μετά τη χύτευση του δείγματος, ο μπεντονίτης θα πρέπει να δίνει στην άμμο αρκετή σταθερότητα ώστε να διατηρεί το σχήμα πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτηση του μεταλλικού τήγματος στο καλούπι.

Οι ιδιότητες των μετάλλων που είναι σημαντικές για την χύτευση, είναι η θερμική σταθερότητα, η καλή ικανότητα ροής και συμπύκνωσης και η μεγάλη διάρκεια ζωής.

Κύριος αποδέκτης των προϊόντων των χυτηρίων, είναι ο κλάδος της αυτοκινητοβιομηχανίας και οι κατασκευαστικές εταιρίες βιομηχανικών και γεωργικών μηχανημάτων (Grim and Guven,1978) .

1.3.2. Πολφοί γεωτρήσεων

Τα ρευστά γεωτρήσεων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στις γεωτρήσεις πετρελαίου και πιο συγκεκριμένα, στις γεωτρήσεις μεγάλου βάθους, όπου επικρατούν μεγάλες θερμοκρασίες και πιέσεις. Τα ρευστά αυτά πρέπει να παρουσιάζουν συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα, συγκεκριμένο ιξώδες. Οι πολφοί που περιείχαν μπεντονίτη, ήταν κυρίαρχοι στις γεωτρήσεις. Η τεχνολογία των πολφών γεωτρήσεων, που περιείχαν μπεντονίτη, αναπτύχθηκε κυρίως με την εκμετάλλευση των ιδιαίτερα καλών

ιδιοτήτων του μοντμοριλλονίτη, που είναι το κύριο συστατικό των μπεντονιτών. Η αποκλειστική ιδιότητα της αργίλου είναι ότι σχηματίζει λεπτά αργιλικά στρώματα των $10-100 \text{ \AA}$ πάχους και επιφάνειας περίπου $100-1000 \text{ \AA}^2$ όταν αναμειχθεί με φρέσκο νερό (Παπαδοπούλου, 2000). Με την αύξηση όμως του βάθους της διάτρησης, παρουσιάστηκαν προβλήματα που οφείλονταν στην αστάθεια των πολφών σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και στη μικρή λιπαντική ικανότητα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν πολφοί με βάση το πετρέλαιο. Με την χρήση των πολφών αυτού του είδους ξεπεράστηκαν τα προϋπάρχοντα προβλήματα αλλά δημιουργήθηκαν καινούργια και πιο συγκεκριμένα, η περιβαλλοντική ρύπανση και το μεγάλο κόστος των γεωτρήσεων. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν αιωρήματα μπεντονίτη με την προσθήκη διαφόρων πρόσθετων. Ο λιγνίτης έχει αποδειχθεί, ότι είναι ένα από αυτά τα πρόσθετα που βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες όπως το ιξώδες και η δύναμη γέλης, αλλά βελτιώνουν και την ικανότητα διήθησης. Η συγκέντρωση του μπεντονίτη που προστίθεται στα ρευστά γεωτρήσεων κυμαίνεται μεταξύ 3 και 7 % (Kelessidis et al. 2007, B).

Ειδικότερα η προθήκη μπεντονίτη στη λάσπη νερού έχει τις εξής ιδιότητες (Κελεσιδης, 2001):

- Αύξηση της ικανότητας καθαρισμού του φρέατος.

Αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες λειτουργίες των διατρητικών ρευστών. Η πίεση που ασκείται κατά την έξοδο του ρευστού από το κοπτικό άκρο, έχει ως αποτέλεσμα να διατηρούνται ο πυθμένας του φρέατος και τα άκρα του κοπτικού άκρου καθαρά από θραύσματα. Η απομάκρυνση των θραυσμάτων, είναι απαραίτητη, αν αναλογιστεί κανείς ότι η συσσώρευση τους μπορεί να φράξει το δακτύλιο. Πολύ σημαντικό ρόλο στην περίπτωση αυτή, παίζει εκτός από την ταχύτητα του ρευστού, το ιξώδες και η πυκνότητά του.

- Δημιουργία λεπτού υποστρώματος στα τοιχώματα.

Η απώλεια υγρού από το ρευστό γεώτρησης ρυθμίζεται με το υπόστρωμα λάσπης (filter cake), που δημιουργείται από τα στερεά του ρευστού της γεώτρησης. Κατά τη διάνοιξη μιας γεώτρησης τα στερεά εναποτίθενται στα τοιχώματα του φρέατος, το νερό διαπερνά το δημιουργηθέν υμένιο και εισέρχεται στους πόρους του πετρώματος. Αυτό πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο, οπότε το ρευστό διαμορφώνεται έτσι ώστε να δημιουργείται ένα λεπτό υπόστρωμα στα τοιχώματα του φρέατος που δεν θα επιτρέπει τη διαφυγή και τη διήθηση υγρού στους πόρους των πετρωμάτων.

- Αιωρούμενα στερεά και απελευθέρωσή τους στην επιφάνεια-Σταθεροποίηση των τοιχωμάτων

Κατά τη διάνοιξη μιας γεώτρησης, η διάτρηση δεν είναι συνεχής. Όταν λοιπόν η λειτουργία του κοπτικού έχει σταματήσει, θα πρέπει να δημιουργείται ένα είδος πηκτώματος, έτσι ώστε να μην καθιζάνουν τα θραύσματα. Κατά την επαναφορά της διάτρησης, ο πολφός θα πρέπει να επιστέφει στην αρχική του ρευστή κατάσταση. Τέλος η πυκνότητα του ρευστού γεώτρησης, θα πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε να παρέχεται ικανή υδροστατική πίεση για εξισορρόπηση της πίεσης των ρευστών των πετρωμάτων, αλλά και να μην είναι υψηλή ώστε να προκαλέσει θραύση των πετρωμάτων

1.3.3. Έργα Πολιτικού μηχανικού

Η χρήση των σμεκτιτικών αργίλων στα έργα των πολιτικών μηχανικών ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '50 και οι χρήσεις του σε αυτόν τον τομέα έχουν αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες.

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσυράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων (Harvey and Lagaly, 2006).

Εκτός όμως από τις χρήσεις αυτές ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο του σκυροδέματος σε αναλογία που κυμαίνεται από 0.5 % ως 3%. του βάρους του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Η προσθήκη αυτή, καθιστά το σκυρόδεμα πιο ευκατέργαστο.

Η προσθήκη του μπεντονίτη στο κονίαμα τσιμεντενέσεων σε ποσοστό 2-3% του βάρους του τσιμέντου αυξάνει ταχύτητα το ιξώδες του τσιμεντενέματος και αποτρέπει την έφραξη ακόμα και μεγάλου μεγέθους οπών (Wendehorst, 1975).

1.3.4. Προσοφητές

Υλικά που περιέχουν σμεκτίτες, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσοφητές.

Κόκκοι αργίλου με μέγεθος 0,6-2 mm, χρησιμοποιούνται ως άμμοι υγιεινής για οικόσιτα ζώα.. Οι άργιλοι θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C και κάτω από 1000°C για να αναπτύξουν προσοφητικές ικανότητες και για να παραχθεί υλικό το οποίο δεν διασπάται σε μικρότερα κομμάτια. Το προϊόν χρησιμοποιείται είτε ξηρό είτε ενυδατωμένο (www.s.andb.gr).

Επίσης προσοφητικά υλικά είναι κατάλληλα για την προσρόφηση ελαίων και λίπους. Τα υλικά αυτά δεν πρέπει να γίνονται ολισθηρά όταν ενυδατώνονται. Γι' αυτόν το λόγο μόνο ορισμένοι τύποι σμεκτιτών είναι κατάλληλοι. Η αλκαλική ενεργοποίηση μπορεί να μειώσει την ολισθηρότητα και να αυξήσει την προσοφητικότητα των αργίλων (Grim and Guven, 1978)

Σμεκτίτες που στις θέσεις ανταλλαγής έχουν υδρογόνο, χρησιμοποιούνται ως φορείς εντομοκτόνων και χρησιμοποιούνται στην γεωργία (www.ima-na.org).

1.3.5 Στερεοποίηση - σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων

Πρόκειται για μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται στη διαχείριση των επικίνδυνων και των τοξικών αποβλήτων. Τα απόβλητα αναμιγνύονται με υλικά που συντελούν στη δημιουργία μιας στερεής δομής μειωμένης τοξικότητας, με παράλληλο εγκλωβισμό των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών μέσα στη δομή αυτή. Τα τελευταία χρόνια η χρήση της τεχνολογίας αυτής έχει επεκταθεί και στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με στόχο όχι την απομάκρυνση των ρύπων, αλλά την αλλαγή των φυσικών και χημικών τους χαρακτηριστικών.

Σκοπός των μεθόδων σταθεροποίησης είναι:

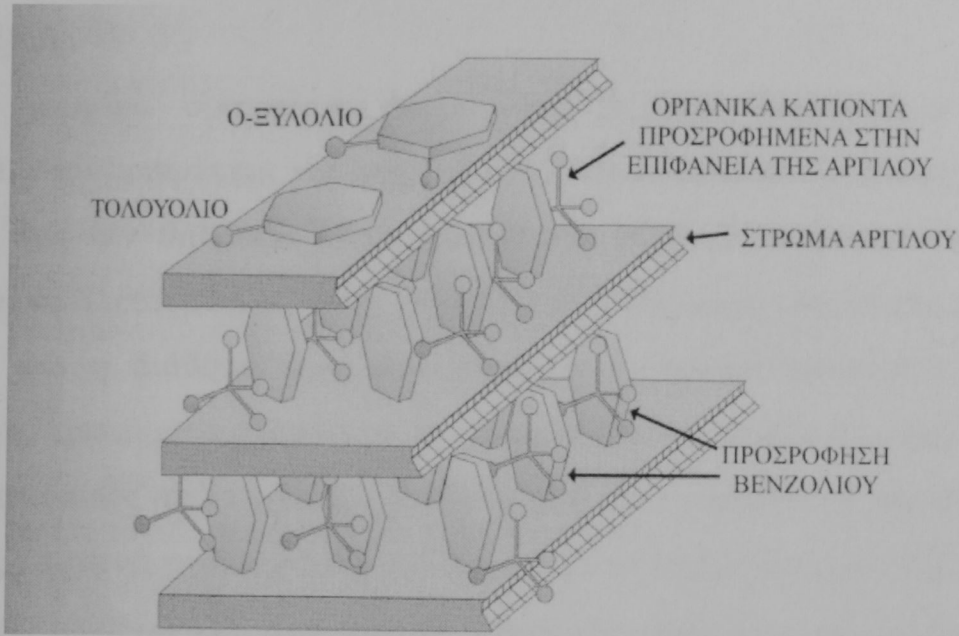
- η μετατροπή των ρύπων σε αδιάλυτες ενώσεις, έτσι ώστε να μειωθεί δραστικά ο ρυθμός μεταφοράς τους στο περιβάλλον
- η μείωση της τοξικότητας των υφιστάμενων ρύπων
- η βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών
- η μείωση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων του εδάφους, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαλυτοποίηση και μεταφορά των ρύπων

Σκοπός των μεθόδων στερεοποίησης, που επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων στερεοποιητικών υλικών στο έδαφος, είναι η δημιουργία μιας εδαφικής μάζας, η οποία χαρακτηρίζεται από:

- αυξημένη αντοχή
- μειωμένη συμπιεστότητα και διαπερατότητα

Οι σμεκτίτες είναι υδρόφιλα υλικά και αποτελούν ασθενείς προσροφητές οργανικών ρύπων. Η μετατροπή τους όμως σε οργανικές υδρόφοβες αργίλους, με αντικατάσταση των ανόργανων κατιόντων με οργανικά κατιόντα, τους καθιστά άριστους προσροφητές οργανικών ρύπων. Στο σχήμα που ακολουθεί,

παρουσιάζεται μια γραφική απεικόνιση του τρόπου προσρόφησης οργανικών ρύπων, σε οργανική άργιλο (Γιδαράκος, 2005) .



Σχήμα 1.3: Προσρόφηση οργανικού ρύπου σε οργανική άργιλο (Γιδαράκος, 2005)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 -ΧΟΥΜΙΚΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα χουμικά συστατικά, θεωρούνται τα πιο διαδεδομένα φυσικά συστατικά, στην επιφάνεια της γης, τα οποία συναντώνται σε εδάφη, λίμνες, ποταμούς και την θάλασσα (Stefanova et al., 1992). Η σημασία τους είναι μεγάλη και οφείλεται στις φυσικές, χημικές και κολλοειδείς τους ιδιότητες.

Αν και η διάδοσή τους στη φύση είναι ευρεία παραμένουν πολλά αναπάντητα ερωτήματα σχετικά με την προέλευση, τη δομή τους καθώς και τις χημικές διεργασίες από τις οποίες προέρχονται. Το χρώμα τους ποικίλλει από κίτρινο ως καστανό ενώ το βάρος των κόκκων τους κυμαίνεται μεταξύ 1000 και 10000 D ((1/1000N_A) kg). Στα φυσικά ύδατα, ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν από 0,1 έως 200 mg·L⁻¹ (Ziecmann W. 1994).

2.2 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ

Η οργανική ύλη χωρίζεται σε δύο μέρη (Stevenson, 1994):

-Στο χουμικό κλάσμα

-Στο μη χουμικό κλάσμα

Στο μη χουμικό κλάσμα, ανήκουν τα υλικά που παρουσιάζουν αναγνωρίσιμα χημικά χαρακτηριστικά. Στην κατηγορία αυτή κατατάσσονται τα λίπη, οι κηροί, οι ρητίνες, οι κυτταρίνες και οι πρωτεΐνες.

Στο χουμικό κλάσμα ανήκουν άμορφα πολυμερή υλικά, τα οποία είναι προϊόντα μικροβιολογικού μετασχηματισμού. Στην κατηγορία αυτή, κατατάσσεται το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής ύλης των εδαφών λόγω του μεγάλου αριθμού των οργανικών συστατικών από τα οποία αποτελούνται οι ζώντες οργανισμοί (Samios et al, 2006).

Έτσι χάριν απλότητας χωρίζονται με βάση τη διαλυτότητας τους σε βάσεις και οξέα, σε τρεις κατηγορίες:

- Στο χουμικό οξύ που είναι διαλυτό σε αλκαλικά διαλύματα,
- Στο φουλβικό οξύ που είναι διαλυτό και σε όξινα και σε αλκαλικά διαλύματα
- Στην χουμίνη, που δεν είναι διαλυτή ούτε σε οξέα ούτε σε βάσεις (Capasso et al., 2007).

Σύμφωνα με τον Mortensen (1965) η μέση ηλικία του διαλυτού κλάσματος είναι 50 έως 250 χρόνια, σε αντίθεση με την χουμίνη που έχει μέση ηλικία 2000 χρόνια.

2.3 ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες οι οποίες εξετάζουν την προέλευση των χουμικών συστατικών. Οι κυριότερες από αυτές αναφέρονται παρακάτω (Felbeck 1971):

(α) Υπάρχουν τμήματα φυτικών ιστών τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση σε προσβολή από μικρόβια. Ιδιαίτερη αντίσταση μάλιστα παρουσιάζουν ιστοί οι οποίοι είναι πλούσιοι σε λιγνίνη. Τα υψηλού μοριακού βάρους συστατικά που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση είναι τα χουμικά συστατικά και αποτελούν το πρώτο στάδιο της χουμοποίησης. Στην συνέχεια υπό την επίδραση βακτηριδίων μετατρέπονται σε CO_2 , H_2O και χαμηλότερου μοριακού βάρους συστατικά. Η εκδοχή αυτή είναι γνωστή ως θεωρία της φυτικής μεταβολής. Στην περίπτωση αυτή, η φύση της αρχικής ουσίας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη φύση και στη σύσταση του σχηματιζόμενου χουμικού συστατικού.

(β) Σύμφωνα με την εκδοχή του χημικού πολυμερισμού τα φυτικά συστατικά, διασπώνται σε μικρότερα μόρια τα οποία χρησιμοποιούνται από τα μικρόβια ως πηγές ενέργειας και άνθρακα. Στη συνέχεια τα μικρόβια συνθέτουν από τα συστατικά αυτά αμινοξέα και φαινόλες, τα οποία αφού υποστούν χημικές οξειδώσεις και πολυμερισμό, μετατρέπονται σε χουμικά συστατικά. Όπως είναι

αντιληπτό η φύση της αρχικής φυτικής ουσίας παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση του τελικού προϊόντος.

(γ) Η τρίτη θεωρία, βασίζεται στην κυτταρική αυτόλυση. Βάσει αυτής, τα κύτταρα των φυτών και των μικροοργανισμών αποσυντίθενται αυτομάτως μετά από τον θάνατό τους.

(δ) Τελευταία παρουσιάζεται η εκδοχή της σύνθεσης των χουμικών συστατικών από μικροβιακή αποσύνθεση. Στην περίπτωση αυτή, οι μικροοργανισμοί δημιουργούν τα χουμικά συστατικά μέσα στους ζώντες φυτικούς ιστούς. Η απελευθέρωσή τους γίνεται μετά το θάνατο των μικροοργανισμών και την καταστροφή των κυττάρων. Η διαφορά της θεωρίας αυτής από τις υπόλοιπες είναι ότι η σύνθεση των χουμικών συστατικών γίνεται από μικροοργανισμούς μέσα σε ζώντα φυτά.

Η τεράστια ποικιλία της σύστασης των χουμικών συστατικών δείχνει ότι οι παραπάνω διαδικασίες σύνθεσης των χουμικών ενώσεων, μπορεί να γίνονται ταυτόχρονα.

2.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΥΔΑΤΑ

Η απομάκρυνση των χουμικών ουσιών από το πόσιμο νερό εφαρμόστηκε αρχικά διότι το χρώμα που του προσδίδουν, δεν είναι αισθητικά αποδεκτό από τους καταναλωτές. Το χρώμα επίσης καθιστά το νερό ακατάλληλο για χρήση από τη βιομηχανία χαρτιού, ροφημάτων και υφασμάτων (Palmer et al, 2002).

Ένας άλλος λόγος που επιβάλλει την απομάκρυνση τους από το νερό, είναι η αρνητική επίδραση που έχουν στην ανθρώπινη υγεία αφού έχει διαπιστωθεί, ότι μπορούν να προκαλέσουν ενδημικές αρρώστιες. Επίσης, τα χουμικά μπορεί να αντιδράσουν με το χλώριο που χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού και να δημιουργηθούν παραπροϊόντα, όπως το CHCl_3 , που είναι καρκινογόνα. (Capasso et al, 2007).

Τέλος μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των εντομοκτόνων, των

ζιζανιοκτόνων και τα παρασιτοκτόνων (Samios et al 2006, Wyszniowski et al, 2002, Anirudhan & Ramachandran, 2007).

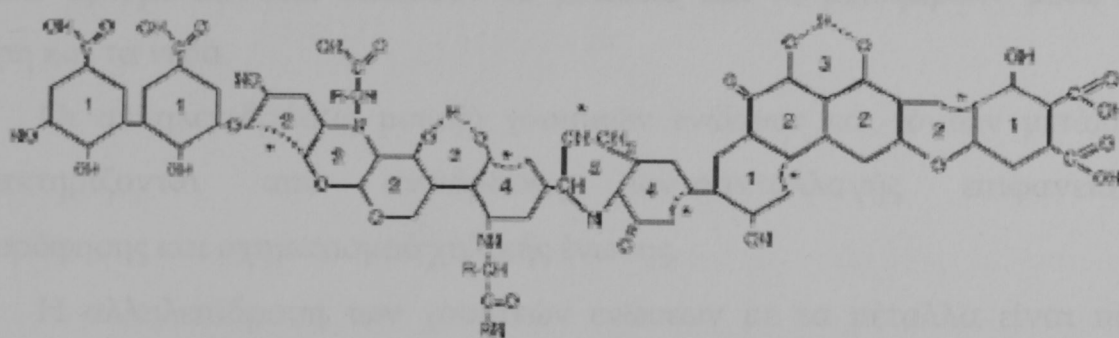
2.5 ΔΟΜΗ ΧΟΥΜΙΚΩΝ

Εκτεταμένες έρευνες, έδειξαν ότι τρία κυρίως στοιχεία είναι υπεύθυνα για την δημιουργία των χουμικών ενώσεων: Ο άνθρακας, το οξυγόνο και το υδρογόνο. Αν και τα περισσότερα φυσικά συστατικά περιέχουν άζωτο έχει αποδειχθεί ότι στην χημική σύσταση των χουμικών το τελευταίο μπορεί να μην υπάρχει. Αυτό αποδεικνύεται από την παρασκευή χουμικών συστατικών χωρίς άζωτο, αλλά και από την μεγάλη διακύμανση συμμετοχής του στην δομή των χουμικών (0.08-5%).

Συγκριτικά το φουλβικό οξύ περιέχει περισσότερο οξυγόνο αλλά λιγότερο άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο σε σχέση με το χουμικό οξύ. Ο περιεχόμενος άνθρακας στα φουλβικά οξέα κυμαίνεται μεταξύ 40.7 και 50.6% και το οξυγόνο από 39.7 έως 49.8%. Οι χουμικές ουσίες που βρίσκονται σε νερά, περιέχουν λιγότερο άνθρακα και άζωτο σε σχέση με αυτές που βρίσκονται στο έδαφος.

	Μέση τιμή	Διακύμανση
C	54	± 3%
O	44	± 4%
H	4,5	± 2%
N	2.7	± 2.6%

Πίνακας 2.1. Στοιχειακή ανάλυση των χουμικών συστατικών (Ziecmann W. 1994).



Σχήμα 2.1:Σχηματική αναπαράσταση δομής χουμικών οξέων (Stevenson, 1992)

Οι κύριες ομάδες των χουμικών ενώσεων είναι καρβοξύλια, φαινολικά υδροξύλια και καρβονίλια. Η περιεκτικότητα σε καρβοξύλια είναι μεγαλύτερη στα φουλβικά απ' ότι στα χουμικά, ενώ η περιεκτικότητα σε καρβονίλια ποικίλει αρκετά, ιδιαίτερα στην περίπτωση των χουμικών οξέων (Cho & Choi 2002, Balkast et al 1982).

-OH	Υδροξυλομάδες
-COOH	Καρβοξυλομάδες
> C = O	Καρβονυλομάδες
-OCH ₃	Μεθοξυλομάδες
-NH ₂ , >N-	Αμινομάδες

Πίνακας 2.2: Ομάδες χουμικών

2.6 ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η ικανότητα των χουμικών ενώσεων να αντιδρούν με ιόντα και υδροξείδια μετάλλων καθώς και με πιο πολύπλοκα ορυκτά έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό οργανομεταλλικών ενώσεων, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τη χημική σταθερότητα και τα χαρακτηριστικά τους. Οι χουμικές ενώσεις προσβάλλουν και αποικοδομούν τα ορυκτά του εδάφους με τη βοήθεια των οξυγονούχων ενεργών ομάδων, τις οποίες περιέχουν σε



μεγάλο αριθμό και έτσι διαλύουν τα μέταλλα και τα μεταφέρουν μέσα στα εδάφη και τα νερά.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ χουμικών ενώσεων και ιόντων μετάλλων χαρακτηρίζονται από αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής επιφανειακής προσρόφησης και σχηματισμού χηλικής ένωσης.

Η αλληλεπίδραση των χουμικών ενώσεων με τα μέταλλα είναι πολύ χρήσιμη για τη δομή του εδάφους τη χημεία των μικροστοιχείων και τοξικών στοιχείων και την κινητοποίηση, μεταφορά και ακινητοποίηση αυτών, σε χερσαία και υδρόβια περιβάλλοντα, την εδαφογέννεση και τη διαθεσιμότητα σε θρεπτικά συστατικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

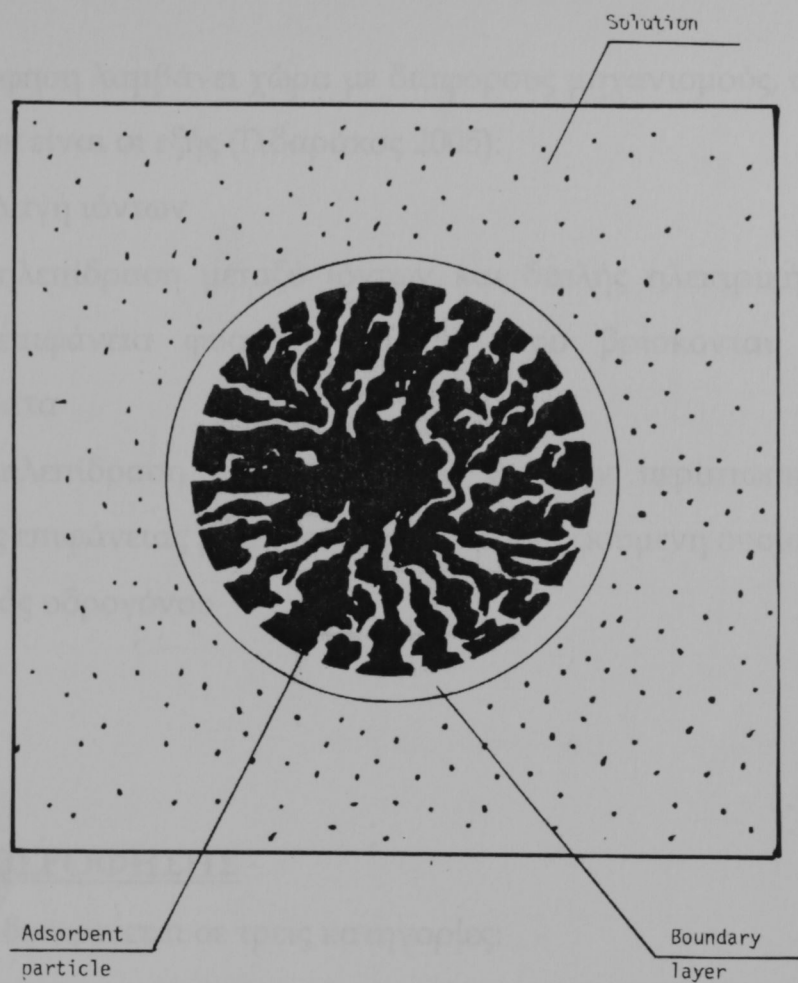
3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία συσσώρευσης και διαχωρισμού ουσιών, οι οποίες βρίσκονται σε ένα διαλύτη, πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Η φάση που προσροφά την ξένη ουσία ονομάζεται προσροφητικό μέσο, ενώ η φάση που προσροφάται, λέγεται προσροφούμενη ουσία.

Οι διεργασίες της ρόφησης είναι δυνατόν να προκαλούνται είτε από το προσροφητικό υλικό είτε από την προσροφούμενη ουσία. Παράδειγμα της πρώτης περίπτωσης, αποτελεί η προσρόφηση ιδιαίτερα πολωμένων ή ιονισμένων ρύπων σε αργιλώδη εδάφη, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ανήκει η προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών σε εδαφικά σωματίδια (Γιδαράκος, 2005) .

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μία επιφάνεια η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια, αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων, συνεπάγεται αποδέσμευση των ήδη προσροφημένων μορίων (Λέκκας, 1996). Είναι ευνόητο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του προσροφητή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα της ροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί σε κατάσταση κορεσμού της επιφάνειας (χωρητικότητα προσροφητή) (Mackay, 1996).

Η ρόφηση, είναι, συνήθως, φαινόμενο εκλεκτικό. Αυτό σημαίνει, ότι οι στερεές επιφάνειες, δείχνουν προτίμηση στην προσρόφηση κάποιων ουσιών σε σχέση με κάποιες άλλες. Με άλλα λόγια, η ένταση με την οποία ροφούν τις διάφορες ουσίες , και ως εκ τούτου η έκταση της προσρόφησης διαφορετικών ενώσεων, είναι διαφορετική (Γεντεκάκης, 2001).



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης

Το φαινόμενο της προσρόφησης περιγράφεται από μία χημική αντίδραση της μορφής:



όπου:

- **A**: Προσρόφημένη ουσία
- **B**: Προσροφητής
- **AB**: Ένωση προσρόφησης

Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα με διάφορους μηχανισμούς, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι εξής (Γιδαράκος 2005):

- Ανταλλαγή ιόντων
- Η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας στην επιφάνεια φυσικών στερεών που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα
- Η αλληλεπίδραση ιόντος διπόλου για την περίπτωση ιονισμένης στερεής επιφάνειας με μη ιονισμένη προσροφούμενη ουσία
- Ο δεσμός υδρογόνου

3.2. ΕΙΔΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

- Στην προσρόφηση ανταλλαγής,
- Στην χημική προσρόφηση
- Στη φυσική προσρόφηση.

Στην προσρόφηση ανταλλαγής η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση μεταξύ αυτής και του προσροφητικού υλικού.

Στη φυσική προσρόφηση, η συσσώρευση οφείλεται σε δυνάμεις Van Der Waals. Κατά το είδος αυτή της προσρόφησης, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

Τέλος, στη χημική ρόφηση τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται πάνω στην επιφάνεια του στερεού με χημικό δεσμό, δηλαδή υπάρχει μια συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ροφημένων μορίων και επιφάνειας (Atkins, 1986).

Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται σύγκριση της φυσικής και της χημικής προσρόφησης αερίων.

α/α	Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την T _c	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	<5Kcal/mol	10-100Kcal/mol
5	Ρυθμός ρόφησης & ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή	Ποικίλλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστοιβαδική	Μονοστοιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

Πίνακας 3.1: Σύγκριση Φυσικής- Χημικής ρόφησης αερίων από επιφάνεια στερεών (Γιδαράκος, 2005)

Το φαινόμενο της ρόφησης, συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διεργασία), που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. (Γιδαράκος, 2005)
 Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, σε αντίθεση με την χημική που παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης (Λέκκας, 1996)

3.3. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

3.3.1. Γενικά

Από τη στιγμή που η διαδικασία της προσρόφησης ξεκινάει συνεχίζεται έως ότου επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία, η γνώση της οποίας επιτρέπει την ποσοτικοποίηση και την μαθηματική μοντελοποίηση του φαινομένου. Η ισορροπία αυτή η οποία δηλώνει και το τέλος της διαδικασίας προσρόφησης εκφράζεται μαθηματικά μέσω των ισόθερμων καμπύλων (Mackay, 1996).

Υπάρχουν δύο μοντέλα που περιγράφουν την προσρόφηση:

- Τα εμπειρικά μοντέλα που περιγράφουν μαθηματικά την προσρόφηση με προσομοίωση των πειραματικών σημείων σε μία μαθηματική σχέση
- Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης που περιγράφουν τον μηχανισμό προσρόφησης

3.3.2. Μοντέλα σταθερού pH

Αρχικά για την περιγραφή του φαινομένου προτάθηκε η παρακάτω σχέση από τους Jaeger και Erdos (1956)

$$q_s = \frac{KC_s}{A + B_s^D} \quad (3.2)$$

Όπου:

- C_s : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία [M/L³]

- q_s : η συγκέντρωση της ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία [M/M]

και K , A , D και B σταθερές

Στη συνέχεια προτάθηκαν διάφοροι τύποι ισόθερμων που στηρίζονται σε διάφορες υποθέσεις. Παρ' όλα αυτά, όλες οι αποτελούν απλούστευση της εξίσωσης (3.2)

3.3.2.1 Ισόθερμη Langmuir

Ο τύπος αυτής της ισόθερμης προτάθηκε από τον Langmuir το 1914 και χρησιμοποιείται για ομογενή προσρόφηση. Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την ισόθερμη αυτή είναι η εξής:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.3)$$

Όπου

- q_e : Η ποσότητα που έχει προσροφηθεί [M/M]
- q_{\max} : Σταθερά που είναι η μέγιστη τιμή του q_e όταν αυξάνεται το C_e
- C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία. [M/L³]
- b : σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση ισχύος του δεσμού προσρόφησης. Οι τιμές q_{\max} και b υπολογίζονται αν προβληθεί το $1/q_e$ έναντι του $1/C_e$ από την γραμμική μορφή της (3.3):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3.4)$$

Η εξίσωση Langmuir βασίζεται στις εξής προϋποθέσεις (Moore, 1986):

- Η μέγιστη προσρόφηση, αντιστοιχεί σε ένα κορεσμένο στρώμα μορίων της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή
- Η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή
- Δεν υπάρχει μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της διεπιφάνειας

3.3.2.2 Ισόθερμη Freundlich

Η προσρόφηση από διαλύματα, είναι περισσότερο διαδεδομένη, στα κολλοειδή συστήματα, στην υδρόσφαιρα και τη λιθόσφαιρα. Περιλαμβάνει τις αντιδράσεις μεταξύ οργανικών συστατικών και ανόργανων ορυκτών και πιο συγκεκριμένα αργίλων.

Η προσρόφηση σε διαλύματα, σε αντίθεση με την ρόφηση αερίων και ατμών από αέριες φάσεις, δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία ή και ακόμα τις μεγάλες πιέσεις. Περιλαμβάνει κυρίως χημικές αντιδράσεις, που χρειάζονται μεγάλη ενέργεια ρόφησης.

Η ισόθερμη που περιγράφει το φαινόμενο αυτό είναι η ισόθερμη Freundlich Πρόκειται για εμπειρική σχέση, που περιγράφεται από τον τύπο:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Όπου:

- q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία [M/M]
- C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]
- K : Ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (εκφράζει την μέγιστη ποσότητα που δύναται να προσροφηθεί [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

Ανάλογα με την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις

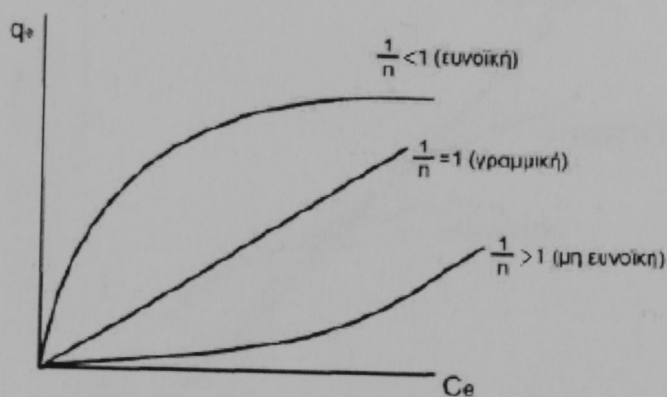
$1/n \approx 0$, η συγκέντρωση q_e δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση C_e . Τότε η ισόθερμη γίνεται οριζόντια καμπύλη και η προσρόφηση, είναι μη αντιστρεπτή.

$1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική

$1/n < 1$ η ισόθερμη είναι ευνοϊκή

$1/n > 1$ η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Συνήθως, χρησιμοποιείται η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης (3.5) που δίνεται από την σχέση $\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$ (3.6) (Γιδαράκος, 2005)



Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Σχήμα 3.2: Ισόθερμη Freundlich

3.3.2.3 Γραμμική ισόθερμη

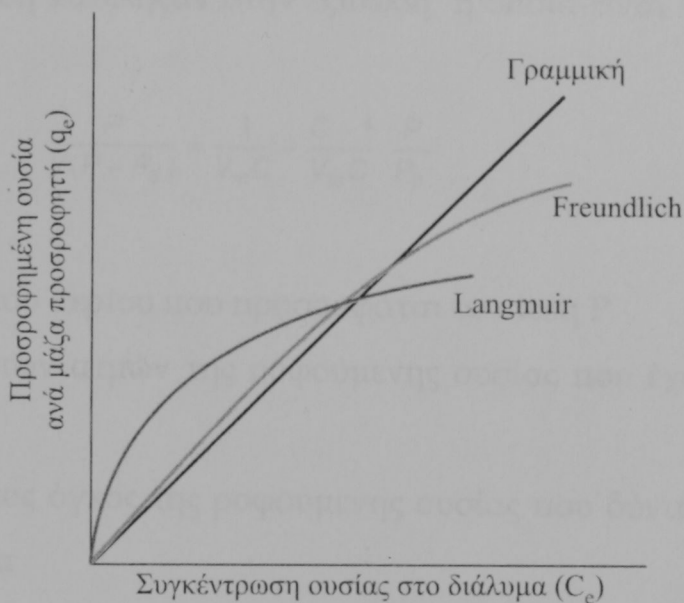
Ο μαθηματικός τύπος που περιγράφει την γραμμική ισόθερμη είναι ο εξής:

$$q_e = K_d C_e \quad (3.7)$$

Όπου

- q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία [M/M]
- K_d : συντελεστής γραμμικής προσρόφησης που προσδιορίζεται πειραματικά ή μέσω βιβλιογραφικών πηγών. Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που παριστά την γραμμική ισόθερμη. Γραμμική ισόθερμη λοιπόν με μεγάλη κλίση παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης και μεγάλο K_d [L^3/M]
- C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3] (Γιδαράκος, 2005)

Στο σχήμα 3.3 γίνεται σύγκριση των ισόθερμων τις γραμμικής ισόθερμης, της ισόθερμης Freundlich και της ισόθερμης Langmuir.



Σχήμα 3.3: Σύγκριση μοντέλων προσρόφησης

3.3.2.4 Ισόθερμη Redlich-Peterson

Είναι πιο γενική σε σχέση με τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Η ισόθερμη αυτή περιγράφει την ετερογενή προσρόφηση. Ο μαθηματικός της τύπος, δίνεται θέτοντας A=1 στην εξίσωση (3.2):

$$q_s = \frac{K_J C_s}{1 + b_J C_s^B} \tag{3.8}$$

Παρατηρούμε ότι στην εξίσωση αυτή, υπάρχουν τρεις σταθερές οι οποίες πρέπει να υπολογιστούν και γι ‘ αυτό τον λόγο την καθιστά λιγότερο εύχρηστη σε σχέση με τις άλλες δύο.(Γιδαράκος, 2005)

3.3.2.5 Ισοθερμη B.E.T.

Οι Brunauer, Emmett και Teller (1938), επέκτειναν την κινητική θεωρία του Langmuir σε πολυστρωματική προσρόφηση. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία Langmuir ως βάση κατέληξαν στην εξίσωση η οποία είναι γνωστή ως εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.9)$$

Όπου:

- **V**: ο όγκος του αερίου που προσροφάται σε πίεση **P**
- **P₀** : η τάση των ατμών της ροφούμενης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε πίεση **P**
- **V_m**: ο μέγιστος όγκος της ροφούμενης ουσίας που δύναται να ροφηθεί σε μια μονοστοιβάδα

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την φυσική ρόφηση.

Γραφική παράσταση των δεδομένων στο επίπεδο $P/V(P_0-P)$ συναρτήσει P/P_0 δίνει ευθεία με κλίση $\frac{C-1}{V_m C}$ και τεταγμένη ίση με $\frac{1}{V_m C}$. Έτσι προκύπτει ότι

$V_m = \frac{1}{1 + \text{κλίση}}$. Δηλαδή μπορούμε να προβλέψουμε τον όγκο των μορίων που σχηματίζουν μια μονοστοιβάδα και εξ' αυτών την επιφάνεια του στερεού, ανεξάρτητα του γεγονότος ότι σχηματίζονται πολλαπλές στοιβάδες

(Brunauer et al, 1938).

3.3.3. Μοντέλα σε μεταβλητό pH

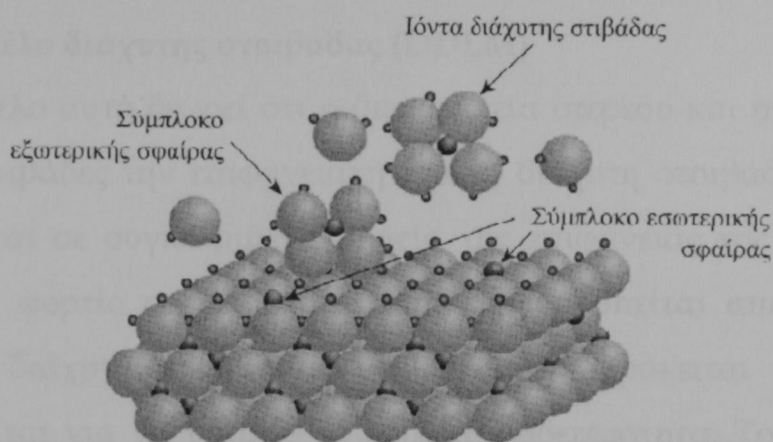
Τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης, χρησιμοποιούνται κυρίως στην προσρόφηση ανόργανων ενώσεων στα οξείδια των μετάλλων αλλά και στα αργιλικά ορυκτά αφού οι επιφάνειες των άκρων τους έχουν φορτίο που εξαρτάται από το pH. Όταν η επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το νερό, τα μόρια

του νερού συντάσσονται έτσι ώστε να εξουδετερώνουν το φορτίο του μετάλλου. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα η επιφάνεια των οξειδίων (SOH) του μετάλλου, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, να καλύπτεται από υδροξύλια. Συγκεκριμένα, οι επιφανειακές ομάδες που έχουν χάσει ένα υδρογόνο (SO-) συμπεριφέρονται σαν βάσεις ενώ τα SOH συμπεριφέρονται σαν οξέα και ανταλλάσσουν το υδροξύλιο ή το υδρογόνο τους με ανάλογους υποκαταστάτες (Stumm, 1992).

Η διάστασή τους, γίνεται βάσει της αντίδρασης $\equiv \text{SOH} \rightarrow \text{SO}^- + \text{H}^+$ με συνέπεια την δημιουργία μίας αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας. Ομοίως, η πρόσληψη υδρογόνων γίνεται με την αντίδραση $\equiv \text{SOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SOH}^{2+}$ με συνέπεια την δημιουργία μίας θετικά φορτισμένης επιφάνειας. Επομένως ανάλογα με τη διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα, το φορτίο των οξειδίων των μετάλλων μεταβάλλεται.

Πιο συγκεκριμένα σε χαμηλά pH, αυξάνεται η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, οπότε η επιφάνεια των οξειδίων φορτίζεται θετικά, ενώ σε υψηλά pH η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου μειώνεται, οπότε η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά. Η επιφανειακή φόρτιση η οποία δημιουργείται με τους παραπάνω τρόπους, παρέχει την δυνατότητα συμπλοκοποίησης κατιόντων και ανιόντων με αποτέλεσμα την δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων (Drever, 1997).

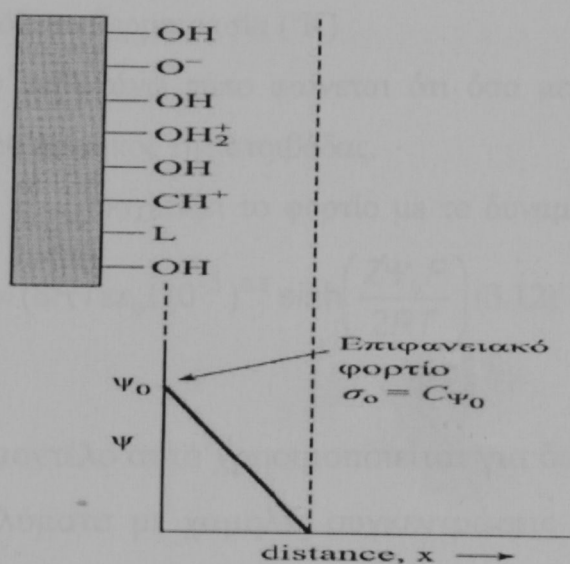
Στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση δημιουργούνται στοιβάδες γύρω από την επιφάνεια. Έτσι σχηματίζονται τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας, της εξωτερικής σφαίρας και της διάχυτης στιβάδας. Τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας έχουν άμεση επαφή με την επιφάνεια, ενώ τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας παρεμβάλλονται μεταξύ της επιφάνειας και του υποκαταστάτη ένα ή περισσότερα μόρια νερού. Τέλος, ιόντα μπορούν να συγκρατηθούν στην διάχυτη στιβάδα (diffuse layer) από ηλεκτροστατικές δυνάμεις (Νικολαΐδης 2005).



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση επιφανειακής συμπλοκοποίησης ιόντων (Drever, 1997).

3.3.3.1 Μοντέλο σταθερής χωρητικότητας CCM

Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από μία στοιβάδα. Η σχέση που συνδέει το φορτίο και το δυναμικό της επιφάνειας δίνεται από τον τύπο $\sigma_0 = C\psi_0$ όπου C σταθερά ηλεκτρικής χωρητικότητας σε F/m^2 . Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ όπου η διπλή στοιβάδα έχει συμπιεστεί κοντά στην επιφάνεια. Επίσης χρησιμοποιείται για πολύ αραιά διαλύματα (Drever, 1997).



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Drever, 1997).

3.3.3.2 Μοντέλο διάχυτης στοιβάδας (DDLМ)

Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από δύο στοιβάδες την επιφανειακή και τη διάχυτη στοιβάδα. Τα ιόντα που προσροφώνται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας της προσδίδουν ένα επιφανειακό φορτίο σ_0 . Το φορτίο αυτό εξισορροπείται από το φορτίο των ιόντων της διάχυτης στοιβάδας σ_d ($\sigma_0 + \sigma_d = 0$). Πρόκειται για φορτία που προσροφούνται για να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα. Το δυναμικό στην επιφανειακή στοιβάδα είναι σταθερό ενώ μειώνεται εκθετικά με την απόσταση στη διάχυτη στοιβάδα. Ο τύπος που το περιγράφει είναι:

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-kx} \quad (3.10)$$

Όπου k το μήκος Debye ($1/m$) που υπολογίζεται από τον τύπο

$$k = \sqrt{\frac{2F^2 I 10^{-3}}{\epsilon \epsilon_0 RT}} \quad (3.11)$$

Όπου:

-**F**: η σταθερά του Faraday (96485 C/mol)

-**I**: η ιοντική ισχύς του διαλύματος (mol/l)

-**E**: η διηλεκτρική σταθερά του νερού

- ϵ_0 : είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8.854 \cdot 10^{-12}$ C/V/m)

-**R**: είναι η σταθερά αερίων (8.134 J/mol/K) και

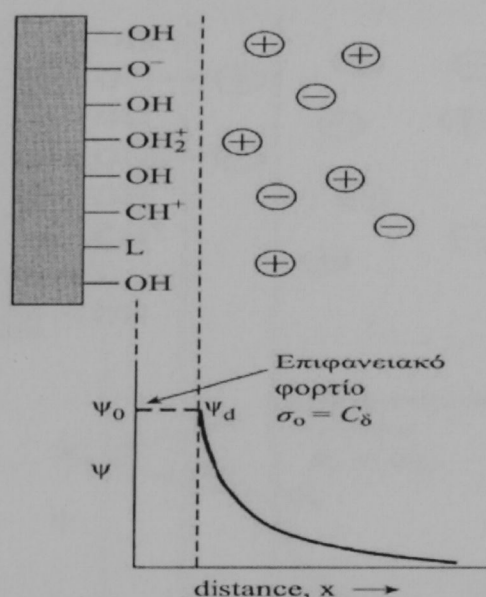
-**T**: η απόλυτη θερμοκρασία (°K)

Από τον παραπάνω τύπο φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς τόσο μικρότερο το μήκος της στοιβάδας.

Ο τύπος που συσχετίζει το φορτίο με το δυναμικό της επιφάνειας Ψ δίνεται από τον

$$\text{τύπο: } \sigma = (8RT\epsilon\epsilon_0 I 10^{-3})^{0.5} \sinh\left(\frac{Z\Psi_0 F}{2RT}\right) \quad (3.12)$$

Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για διαλύματα με μικρή ιοντική ισχύ και για διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφούμενων ιόντων (Drever, 1997).



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο της Διάχυτης Στοιβάδας (Drever, 1997).

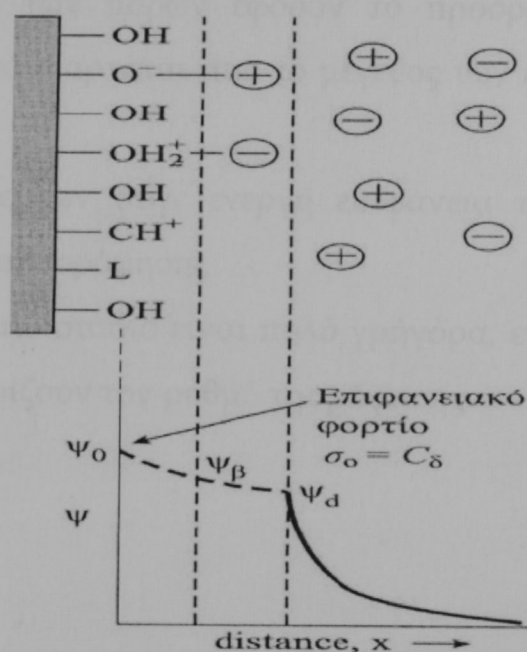
3.3.3.3 Μοντέλο τριπλού στρώματος (TLM)

Στο μοντέλο TLM θεωρεί ότι η διεπιφάνεια στερεού και υγρού αποτελείται από τρεις στοιβάδες. Η επιφανειακή στοιβάδα του μοντέλου DLM έχει χωριστεί σε δύο επίπεδα το $-o$ όπου δρουν τα σύμπλοκα της εσωτερικής σφαίρας και το $-\beta$ όπου δρουν τα σύμπλοκα της εξωτερικής σφαίρας. Τέλος υπάρχει η διάχυτη στοιβάδα όπου τα ιόντα προσροφώνται λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Ο τύπος που συνδέει το δυναμικό και το φορτίο είναι ο εξής:

$$\begin{aligned}\sigma_o &= C_1(\Psi_o - \Psi_\beta) \\ \sigma_\beta &= C_1(\Psi_\beta - \Psi_o) + C_2(\Psi_\beta - \Psi_d) \quad (3.13) \\ \sigma_d &= C_2(\Psi_d - \Psi_\beta)\end{aligned}$$

Όπου C_1 και C_2 οι σταθερές ηλεκτρικής σταθερότητας F/m^2 και ουσιαστικά αποτελούν παραμέτρους βαθμονόμησης του μοντέλου (Drever, 1997).



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση των επιφανειακών στοιχείων και του επιφανειακού φορτίου και δυναμικού συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια σύμφωνα με το μοντέλο Τριπλής Στοιβάδας (Drever, 1997).

3.3.4. Κινητική της Προσρόφησης

Η κινητική της προσρόφησης περιγράφει το ρυθμό προσρόφησης του διαλυτού συστατικού και ταυτόχρονα αποτελεί σημαντικό δείκτη για την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης.

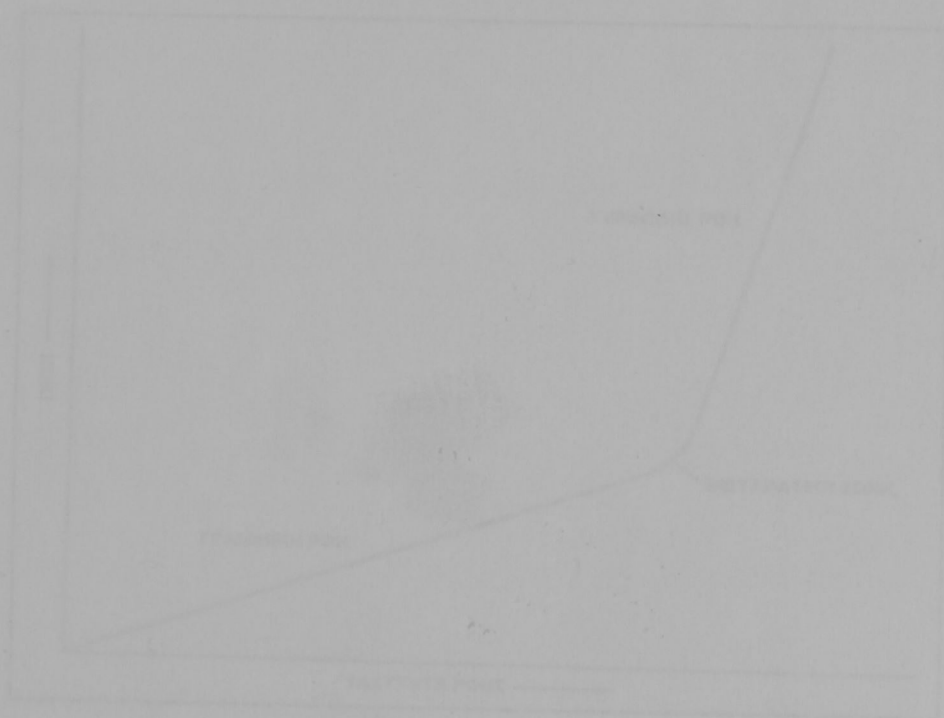
Τα στάδια τα οποία περιγράφουν την προσρόφηση είναι τα εξής (Λέκκας, 1996):

1. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή
2. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων μέσω ενός λεπτού στρώματος του υγρού, το οποίο περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή

3. Διάχυση δια μέσου των πόρων εφόσον το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες. Το στάδιο αυτό εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, αλλά και από το μέγεθος των μορίων

4. Προσρόφηση των μορίων στην ενεργή επιφάνεια του προσροφητή και δημιουργία του δεσμού προσρόφησης

Το πρώτο και το τελευταίο στάδιο είναι πολύ γρήγορα, ενώ το δεύτερο και το τρίτο είναι εκείνα που ορίζουν τον ρυθμό της ρόφησης.



Εικόνα 1.1: Απορρόφηση και ταχύτητα ροής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΡΕΟΛΟΓΙΑ

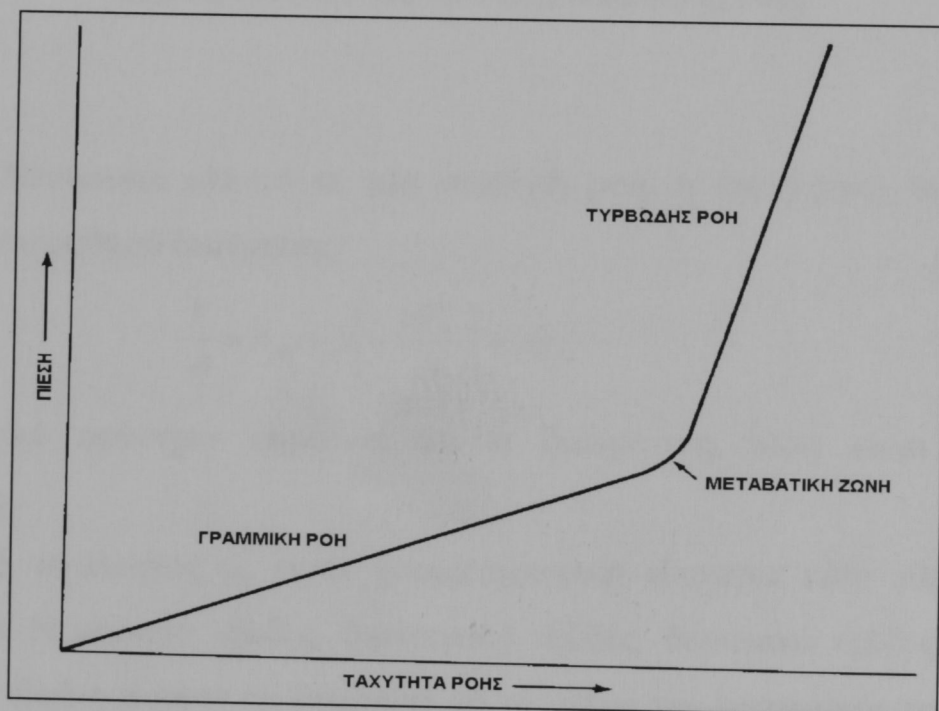
4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Το τμήμα της φυσικής που ασχολείται με τη μελέτη της παραμόρφωσης και της ροής των σωματιδίων ονομάζεται ρεολογία. Ρεομετρία είναι η μέτρηση της παραμόρφωσης υπό ορισμένη διατμητική τάση.

Η παραμόρφωση μπορεί να είναι ελαστική που είναι προσωρινή, ή πλαστική που είναι μόνιμη (McCauley, 1983).

Μελετώντας την σχέση της πίεσης και του ρυθμού ροής διαπιστώνουμε ότι υπάρχουν δύο βασικές διαφορετικές συμπεριφορές.

- Γραμμική ροή σε χαμηλές ταχύτητες ροής. Η ροή είναι στρωτή και η πίεση σε σχέση με την ταχύτητα ροής εξαρτάται από το ιξώδες του ρευστού. Στην περίπτωση αυτή, τα ρευστά έχουν την τάση να ρέουν χωρίς πλευρική ανάμιξη και τα γειτονικά στρώματα γλιστρούν το ένα πάνω από το άλλο, όπως ακριβώς τα τραπουλόχαρτα. Δεν εμφανίζονται ούτε εγκάρσια ρεύματα ούτε δίνες.
- Τυρβώδης ροή σε υψηλές ταχύτητες. Στην περίπτωση αυτή η ροή δεν είναι στρωτή και εξαρτάται από τις ιδιότητες αδράνειας του ρευστού σε κίνηση (Κελεσιδης, 2006).



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση γραμμικής και τυρβώδους ροής

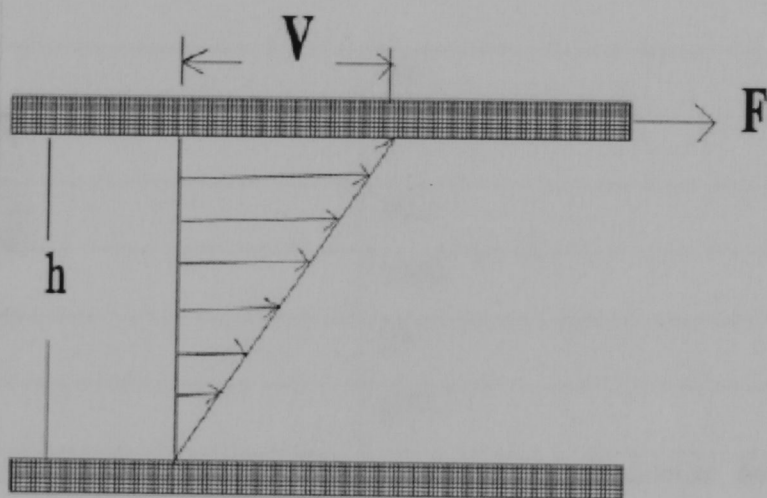
4.2. ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ

Η απλούστερη ροή, είναι εκείνη που προέρχεται από απλή διάτμηση. Η ροή αυτή μπορεί να δημιουργηθεί στο χώρο μεταξύ δύο παράλληλων πλακών όταν αποχωρίζονται προς αντίθετες κατευθύνσεις με σχετική ταχύτητα V . Η διατμητική τάση δίνεται από τον τύπο:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A} \quad (4.1)$$

Ο ρυθμός διάτμησης ή κλίση της ταχύτητας δίνεται από τον τύπο:

$$\dot{\gamma} = \frac{du_x}{dy} = \frac{V}{h} \quad (4.2)$$



Σχήμα 4.2: Απεικόνιση της απλής διατμητικής ροής.

Για ένα Νευτώνειο ρευστό σε μία σταθερή ροή, η διατμητική τάση είναι ανάλογη του ρυθμού διάτμησης.

$$\frac{F}{A} = \tau_{yx} = \mu \left(-\frac{dV_x}{dy} \right) = \mu \dot{\gamma}_{yx} \quad (4.3)$$

Το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ότι η διατμητική τάση είναι δύναμη αντίστασης.

Η σταθερά αναλογίας μ , είναι χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε υλικού και ονομάζεται Νευτώνειο ιξώδες, διατμητικό ιξώδες, δυναμικό ιξώδες ή απλά ιξώδες. Το ιξώδες μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της εσωτερικής τριβής των ρευστών.

Το Νευτώνειο είναι το πιο απλό μοντέλο που χρησιμοποιείται για τα ιξώδη ρευστά. Αποτελεί βάση της ρευστομηχανικής.

Όταν το ρευστό είναι Νευτώνειο, η τιμή του δεν εξαρτάται από τον ρυθμό διάτμησης, αλλά μόνο από την πίεση και την θερμοκρασία.

Η γραφική παράσταση της διατμητικής τάσης σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης, ονομάζεται ρεόγραμμα.

Το ρεόγραμμα των Νευτώνειων ρευστών, είναι μία ευθεία γραμμή, που περνάει από την αρχή των αξόνων για συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία. Νευτώνεια θεωρούνται όλα τα ρευστά και τα αέρια, χαμηλού Μοριακού Βάρους (Chhabra, 2007).

Αέρας	10^{-2}
Νερό	1
Ελαιόλαδο	100
Γλυκερίνη	1500
Μέλι	10^4
Γυαλί	10^{43}

Πίνακας 4.1: Τυπικές τιμές ιξώδους συστατικών σε θερμοκρασία δωματίου (mPas) (Chhabra, 2007)

4.3. ΜΗ ΝΕΥΤΩΝΕΙΑ ΡΕΥΣΤΑ

Ένα υλικό θεωρείται μη Νευτώνειο, όταν το ρεόγραμμά του, δεν είναι γραμμικό, ή είναι γραμμικό αλλά δεν περνάει από τη αρχή των αξόνων. Αυτό συμβαίνει, όταν το ιξώδες δεν είναι σταθερό σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, δηλαδή το ρευστό παρουσιάζει διαφορετική διατμητική τάση σε απλή ροή

Με τη σειρά του το ιξώδες εξαρτάται από τις συνθήκες ροής, όπως το η γεωμετρία ροής, η διατμητική τάση, ο ρυθμός διάτμησης και ο χρόνος διάτμησης.

Η μη Νευτώνεια συμπεριφορά χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

1. Υλικά στα οποία ο ρυθμός διάτμησης εξαρτάται μόνο από τη συγκεκριμένη τιμή της διατμητικής τάσης. Τα ρευστά αυτά ονομάζονται απόλυτα ιξώδη, χρονικά μη εξαρτώμενα ή γενικευμένα Νευτώνεια ρευστά (generalized Newtonian fluids GNF)
 2. Περισσότερο σύνθετα υλικά στα οποία η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης ρυθμού διάτμησης εξαρτάται από τη διάρκεια της διάτμησης. Τα ρευστά αυτά ονομάζονται χρονικά εξαρτώμενα συστήματα.
 3. Υλικά τα οποία παρουσιάζουν συνδυαστικά χαρακτηριστικά ενός ελαστικού στερεού και ένα ιξώδους ρευστού και παρουσιάζουν ελαστική συμπεριφορά και recoil επαναφορά μετά από την παραμόρφωση. Τα ρευστά αυτά ονομάζονται ψευδο ελαστικά.
- Αυτός ο διαχωρισμός είναι πλασματικός αφού τα περισσότερα υλικά συνήθως παρουσιάζουν και τα δύο ή και τα τρία χαρακτηριστικά ταυτόχρονα (Chhabra, 2007).

4.3.1 Χρονικά μη εξαρτώμενη συμπεριφορά

Μη χρονικά εξαρτώμενα ρευστά, δηλαδή ρευστά τα οποία δεν εξαρτώνται από τη διάρκεια της διάτμησης περιγράφονται από τις εξισώσεις:

$$\tau_{yx} = f(\dot{\gamma}_{yx}) \text{ ή } \dot{\gamma}_{yx} = f(\tau_{yx}) \quad (4.4)$$

Οι εξισώσεις αυτές δείχνουν ότι ο ρυθμός διάτμησης σε κάθε σημείο εξαρτάται μόνο από τη συγκεκριμένη τιμή της διατμητικής τάσης ή αντίστροφα.

Τα ρευστά αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες (Chhabra, 2007):

1. Ρευστά διατμητικής λήπτυνσης (shear thinning) ή ψευδοπλαστικά
- 2 Ψευδοπλαστικά με τάση διολίσθησης (visco plastic)
- 3 Ρευστά διατμητικής πάχυνσης (shear thickening fluids).

4.3.1.1. Ρευστά διατμητικής λέπτυνσης ή ψευδοπλαστικά

Πρόκειται για την πιο συνηθισμένη κατηγορία μη χρονικά εξαρτώμενης ροής. Ένα ψευδοπλαστικό ρευστό χαρακτηρίζεται από ένα φαινομενικό ιξώδες

$\left(\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}\right)$ που μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Ο ρυθμός μείωσης τους ιξώδους, δεν είναι ίδιος για όλα τα ρευστά. Επίσης, εάν οι μετρήσεις αυτές γίνουν σε μεγάλη κλίμακα, ρυθμών διάτμησης, τα περισσότερα πολυμερή παρουσιάζουν περιοχές σταθερού ιξώδους, είτε σε μικρούς είτε σε μεγάλους ρυθμούς διάτμησης. Δηλαδή:

$$\begin{aligned} \lim_{\dot{\gamma}_{xy} \rightarrow 0} \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_x} &= \mu_0 \quad (\text{Μηδενικό διατμητικό ιξώδες}) \\ \lim_{\dot{\gamma}_{xy} \rightarrow \infty} \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_x} &= \mu_{\infty} \quad (\text{Άπειρο διατμητικό ιξώδες}) \end{aligned} \tag{4.5}$$

Έτσι το ιξώδες ενός shear thinning ρευστού μειώνεται από μ_0 σε μ_{∞} με τον ρυθμό διάτμησης.

Όλα τα μη Νευτώνεια ρευστά παρουσιάζουν shear thinning συμπεριφορά κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. (Chhabra, 2007).

Μοντέλο Power Law ή Ostwald- De Waele Model

Η σχέση μεταξύ ρυθμού διάτμησης και διατμητικής τάσης σε διάγραμμα log-log παρουσιάζεται ως ευθεία γραμμή έως ένα συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης. Έως το σημείο αυτό το ρεόγραμμα περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\tau_{yx} = k(\dot{\gamma}_{yx})^n \tag{4.6}$$

Όταν $n=1$ το μοντέλο είναι Νευτώνειο, ενώ όταν $n<1$ το μοντέλο είναι ψευδοπλαστικό

Όσο μικρότερο είναι το (n) τόσο πιο λεπτόρευστο είναι το ρευστό. Η εξίσωση αυτή περιγράφει το πιο απλό ψευδοπλαστικό, αλλά περιορίζεται σε μία μικρή περιοχή ρυθμών διάτμησης. Οι σταθερές (k) και (n) εξαρτώνται από τους ρυθμούς διάτμησης.

Υπάρχει γενικά μία σύγχυση σχετικά με την επιρροή της θερμοκρασίας στις σταθερές του μοντέλου αυτού. Η σταθερά (k) μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. (Chhabra, 2007).

4.3.1.2. Ψευδοπλαστικά με τάση διολίσθησης (yield visco plastic)

Η κατηγορία αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τάσης διολίσθησης (τ_0) την οποία πρέπει να ξεπεράσει το ρευστό ώστε να αρχίσει να ρέει. Όταν η δύναμη αυτή ξεπεράσει την τάση διολίσθησης η καμπύλη μπορεί να είναι γραμμική ή μη γραμμική

Πρέπει να τονιστεί ότι ένα τέτοιο υλικό δεν είναι ρευστό σύμφωνα με την αυστηρά φυσική έννοια.

Ένα ρευστό που παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά για $|\tau_{yx}| > |\tau_0|$ ονομάζεται πλαστικό Bingham και χαρακτηρίζεται από μία σταθερή τιμή πλαστικού ιξώδους. Από την άλλη πλευρά υλικά τα οποία παρουσιάζουν τάση διολίσθησης και μη γραμμική καμπύλη, ονομάζονται απλά ψευδοπλαστικά. Υλικά τα οποία παρουσιάζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά είναι οι μπογιές, οι αφροί και τα ρευστά γεωτρήσεων.

(Chhabra, 2007).

Bingham Plastic

Είναι το απλούστερο και περισσότερο χρησιμοποιούμενο μοντέλο, που περιγράφει την ψευδοπλαστική (visco plastic) συμπεριφορά. Το μοντέλο αυτό δίνεται από τον τύπο:

$$\begin{aligned} \tau_{yx} &= \tau_0^B + \mu_B \dot{\gamma}_{yx} & \text{όταν } \tau_{yx} > \tau_0^B \\ \dot{\gamma}_{yx} &= 0 & \text{όταν } \tau_{yx} < \tau_0^B \end{aligned} \quad (4.7)$$

Όπου:

- τ_0^B είναι η τάση διολίσθησης και

-**μβ** το πλαστικό ιξώδες του μοντέλου Bingham. Παραδείγματα τέτοιας συμπεριφοράς αποτελούν οι μπογιές και τα χρώματα.

Από τον τύπο του μοντέλου αυτού γίνεται αντιληπτή η σημασία του χάριν της ευκολίας υπολογισμού του πλαστικού ιξώδους και της τάσης διολίσθησης. Συνήθως το πλαστικό Bingham ικανοποιεί πειραματικά δεδομένα, για $\dot{\gamma}_{yx} > 40 \text{ sec}^{-1}$. (Chhabra, 2007).

Μοντέλο Casson

Ένα άλλο εμπειρικό μοντέλο δύο παραμέτρων που περιγράφει την διατμητική τάση δίνεται από τύπο:

$$\begin{aligned} (\tau_{xy})^{1/2} &= (\tau_0^c)^{1/2} + (\mu_c \dot{\gamma}_{yx})^{1/2} & \text{όταν } \tau_{yx} > \tau_0^c \\ \dot{\gamma}_{yx} &= 0 & \text{όταν } \tau_{yx} < \tau_0^c \end{aligned} \quad (4.8)$$

Οι δύο παράμετροι του μοντέλου αυτού είναι

- τ_0^c : η τάση διολίσθησης Casson

- μ_c : σταθερά (Chhabra, 2007).

Μοντέλο Herchel Bulkley

Είναι μια γενίκευση του μοντέλου πλαστικό Bingham όπου η γραμμική εξάρτηση του ρυθμού διάτμησης αντικαθίσταται από συμπεριφορά Power Law. Έτσι προκύπτει ένα μοντέλο τριών παραμέτρων για απλή διατμητική ροή που περιγράφεται από τον τύπο:

$$\begin{aligned} (\tau_{xy}) &= (\tau_0^H) + k(\dot{\gamma}_{yx})^n & \text{όταν } \tau_{yx} > \tau_0^H \\ \dot{\gamma}_{yx} &= 0 & \text{όταν } \tau_{yx} < \tau_0^H \end{aligned} \quad (4.9)$$

Όπου:

- τ_0^H : η τάση διολίσθησης Herchel Bulkey

- **k**: ο οδηγός συνέπειας (consistency index)

- **n**: ο οδηγός συμπεριφοράς ροής (flow – behavior index)

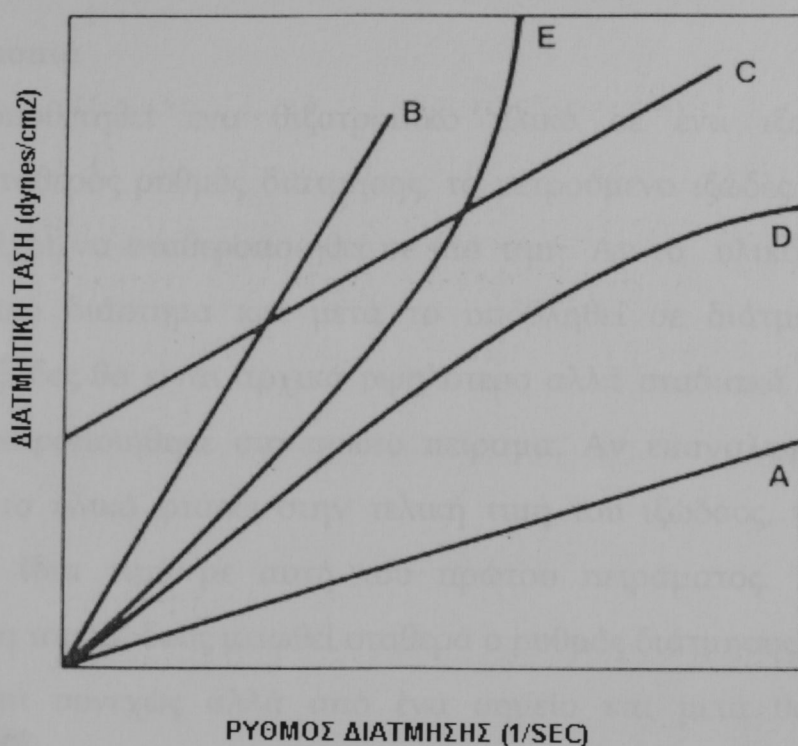
Όταν το τ_0^H είναι ίσο με το μηδέν περιγράφεται η συμπεριφορά Power Law

Όταν ο εκθέτης n είναι ίσος με την μονάδα το μοντέλο που περιγράφει η εξίσωση είναι το Power Law, ενώ όταν το τ_0^H είναι ίσο με το μηδέν και ο εκθέτης n ίσος με τη μονάδα το μοντέλο είναι Νευτώνειο

Το μοντέλο αυτό είναι πιο ευέλικτο σε σχέση με τα προηγούμενα και γενικά περιγράφει πειραματικά δεδομένα διαφόρων συνθηκών (Chhabra, 2007). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν πολφοί γεωτρήσεων και πιο συγκεκριμένα, αιωρήματα μπεντονιτών και αιωρήματα μπεντονιτών με την προσθήκη λιγνιτών (Kelessidis et al. 2007, A, Γ).

4.3.1.3. Ρευστά διατμητικής πάχυνσης

Τα ρευστά αυτά ονομάζονται και εκτατά . Αυτού του είδους η ροή είναι ορατή σε ρευστά που περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις στερεών και εξηγείται ως εξής: Όταν ένα διάλυμα είναι σε ηρεμία το κενά είναι ελάχιστα και το υγρό τείνει να τα καλύπτει. Σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης, το υγρό βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους και δεν επιτρέπει την τριβή τους, με αποτέλεσμα οι τάσεις να είναι μικρές. Σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης η μεγάλη πυκνότητα της διάταξης των στερεών σπάει και το υλικό διασπείρεται προκαλώντας αύξηση των κενών. Η τριβή των στερεών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των δυνάμεων και τελικά την αύξηση του ιξώδους. Γι' αυτόν τον λόγο τα αποτελέσματα αυτά είναι ορατά σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων και σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης (Chhabra, 2007).



A= Νευτώνειο παχύρρευστο

B= Νευτώνειο λεπτόρρευστο

C= Πλαστικό Bingham

D= Ψευδοπλαστικό

E= Εκτατό

Σχήμα 4.3: Εξάρτηση της διατμητικής τάσης από τη διαφορική κλίση της ταχύτητας για νευτώνεια και μη νευτώνεια ρευστά (Schowalter1978).

4.3.2. Χρονικά ερξαπτώμενη συμπεριφορά

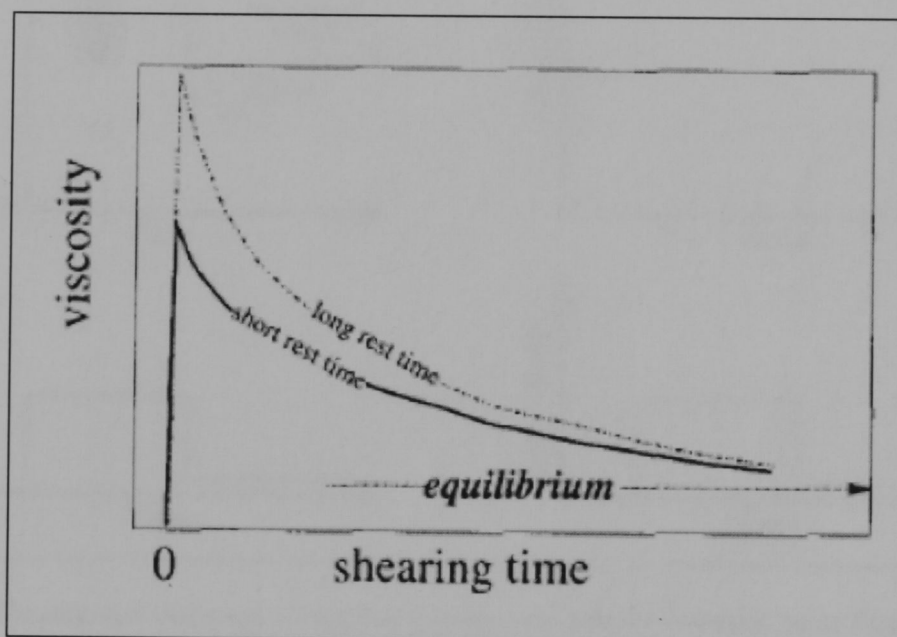
Σε πολλά βιομηχανικά υλικά, οι ρεολογικές ιδιότητες, εξαρτώνται τόσο από τον ρυθμό διάτμησης, όσο και από την χρονική της διάρκεια. Για παράδειγμα, όταν ασκείται διατμητική τάση σε αιωρήματα μπεντονιτών, οικοδομικών υλικών, πρόσθετων τροφών κ.λ.π., με σταθερό ρυθμό και ακολουθεί μία περίοδος ηρεμίας, το ιξώδες τους μειώνεται αφού καταστρέφεται η δομή τους.

Όσο μειώνονται οι δεσμοί του πλέγματος, τόσο ο ρυθμός μείωσης του ιξώδους, τείνει στο μηδέν. Αυτός ο τύπος συμπεριφοράς των ρευστών χωρίζεται σε δύο κατηγορίες την θιξοτροπία και την ρεοπηξία ή αρνητική θιξοτροπία.

(Chhabra, 2007).

4.3.2.1 Θιξοτροπία

Αν τοποθετηθεί ένα θιξοτροπικό υλικό σε ένα ιξωδόμετρο και εφαρμοστεί σταθερός ρυθμός διάτμησης, το μετρούμενο ιξώδες θα μειωθεί με τον χρόνο, μέχρι να σταθεροποιηθεί σε μια τιμή. Αν το υλικό ηρεμήσει για αρκετό χρονικό διάστημα και μετά το υποβληθεί σε διάτμηση ξανά, το μετρούμενο ιξώδες θα είναι αρχικά υψηλότερο αλλά σταδιακά θα πέσει στην τιμή που σταθεροποιήθηκε στο πρώτο πείραμα. Αν επαναληφθεί το πρώτο πείραμα και το υλικό φτάσει στην τελική τιμή του ιξώδους, το όργανο θα μετρήσει την ίδια τιμή με αυτή του πρώτου πειράματος. Αν μετά την σταθεροποίηση του ιξώδους μειωθεί σταθερά ο ρυθμός διάτμησης, η διατμητική τάση μειώνεται συνεχώς αλλά από ένα σημείο και μετά θα αρχίσει να αυξάνεται λόγω της σταθεροποίησης του ιξώδους σε μια διαφορετική τιμή.

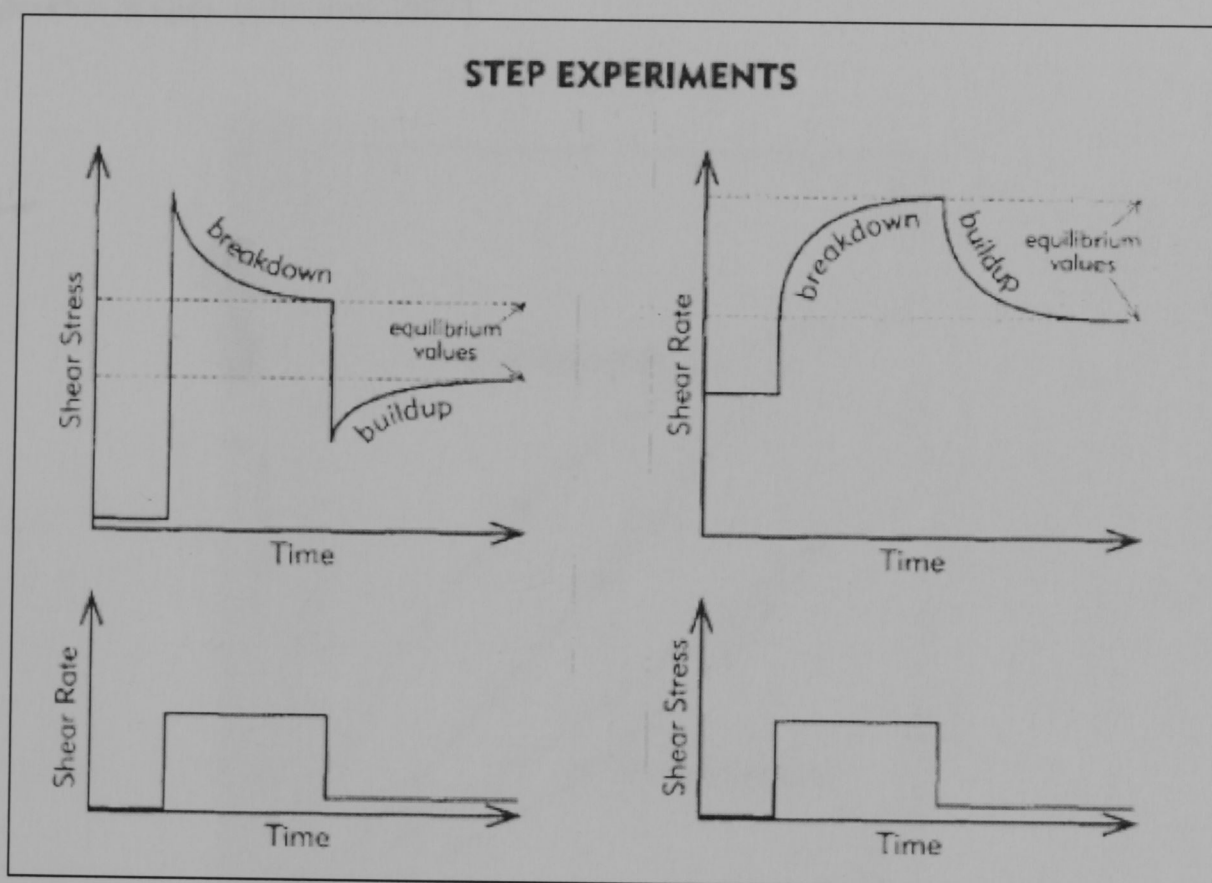


Σχήμα 4.4: Δοκιμή διάτμησης θιξοτροπικού υλικού με μικρό και μεγάλο χρόνο ηρεμίας (Barnes, 1997).

Στην περίπτωση που αντί του σταθερού ρυθμού διάτμησης εφαρμοστεί σταθερή διατμητική τάση, τα αποτελέσματα θα είναι αντίθετα. Ο ρυθμός διάτμησης θα αυξάνεται καθώς η δομή του ρευστού καταστρέφεται και η μετάβαση σε μικρότερη διατμητική τάση θα έχει σαν αποτέλεσμα μια ξαφνική και συνεχή πτώση του ρυθμού διάτμησης (Σχήμα 15).

Οι δύο επικρατέστερες απόψεις για τον όρο θιξοτροπία είναι οι εξής:

- Σύμφωνα με τους Freundlich & Rawitzer (1935), η θιξοτροπία ερμηνεύεται ως το φαινόμενο των συστημάτων sol - gel, τα οποία στερεοποιούνται σε gel και μπορούν πάλι να μετατραπούν σε ρευστά. Η επαναστερεοποίηση συμβαίνει συνεχώς σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και με σταθερή ταχύτητα» (η ερμηνεία αυτή απέχει πολύ από την σημερινή).
- Σύμφωνα με τον Pryce - Jones (1945) , η θιξοτροπία είναι η αύξηση του ιξώδους σε κατάσταση ηρεμίας και η μείωσή του όταν στο σύστημα εφαρμόζεται σταθερή διατμητική τάση. (Barnes, 1997)

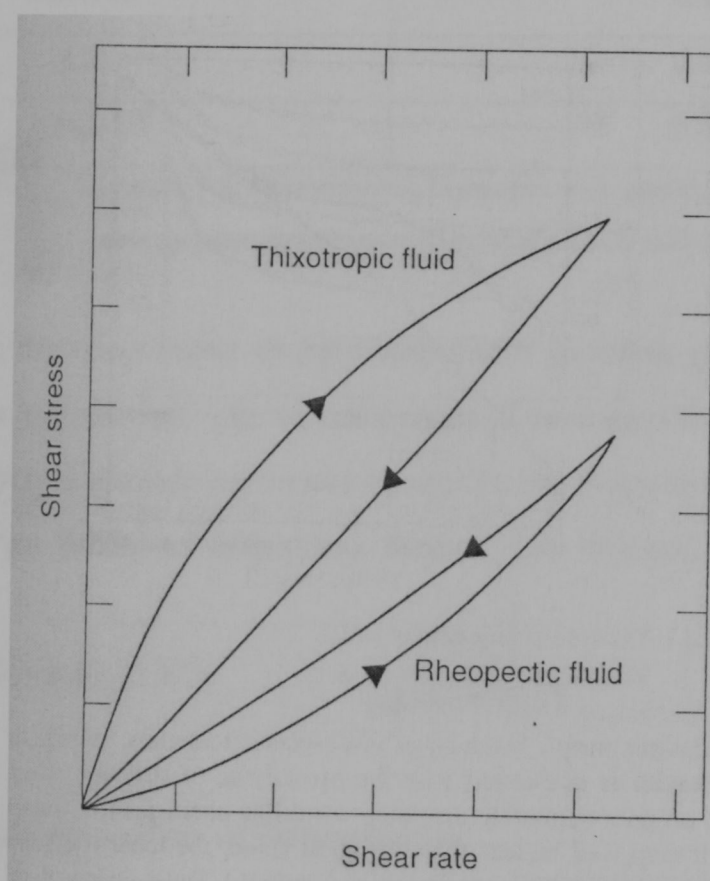


Σχήμα 4.5: Πειράματα αύξησης τάσης διάτμησης και ρυθμού διάτμησης σε βήματα (Barnes, 1997).

Για τη μέτρηση της θιξοτροπικής συμπεριφοράς χρησιμοποιήθηκε το εμβαδό που εσωκλείεται στην καμπύλη αύξησης του ρυθμού διάτμησης και στην καμπύλη μείωσης του ρυθμού διάτμησης όπως αναφέρεται στο πρώτο κεφάλαιο.

4.3.2.1 Ρεοπηξία

Τα συστήματα στα οποία το ιξώδες αυξάνεται με την διάρκεια του ρυθμού διάτμησης παρουσιάζουν ρεοπηξία (αρνητική θιξοτροπία). Και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται υστέρηση στην καμπύλη ροής αλλά τα αποτελέσματα είναι αντίστροφα σε σύγκριση με την καμπύλη της θιξοτροπίας. Αναλογικά με την θιξοτροπία, η ρεοπηξία, σχετίζεται με την αποκατάσταση των δεσμών, καθώς ασκείται διατμητική τάση στο ρευστό. Έτσι σε ένα ρεοπηκτικό υλικό η δομή σχηματίζεται όταν ασκείται διατμητική τάση ενώ καταστρέφεται όταν το ρευστό ηρεμεί. (Chhabra, 2007).



Σχήμα 4.6: Σχηματικό διάγραμμα θιξοτροπικού και ρεοπηκτικού ρευστού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ

5.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν πέντε δείγματα μπεντονίτη με διαφορετικό φορτίο κρυσταλλικής δομής (Φ.Κ.Δ) (πίνακας 8)

ΔΕΙΓΜΑ	ΦΟΡΤΙΟ
SWY-2	0.38
ZENITH	0.42
TEXAS	0.44
4.2	0.47
SAZ-1	0.55

Πίνακας 5.1: Μπεντονίτες διαφορετικού φορτίου που χρησιμοποιήθηκαν (Christidis et al. ,2006)

Αρχικά αποχωρίστηκε το αργλικό υλικό με διαδοχικές φυγοκεντρίσεις. Ο χρόνος που χρειάστηκε για το αποχωρισμό του αργλικού υλικού -2μm με ορισμένη ταχύτητα φυγοκέντρου και ορισμένη διάμετρο φυγοκεντρικού σωλήνα υπολογίζεται με βάση το νόμο του Stokes’ και δίνεται από τον τύπο των

Svedberg και Nichols (1923)

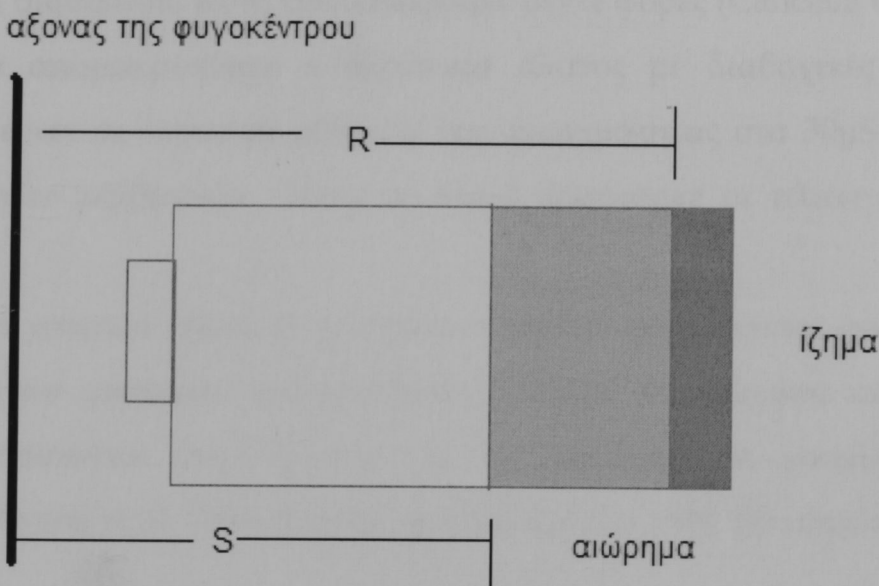
$$t = \frac{n \log_{10} \frac{R}{S}}{3.81 N^2 r^2 (\Delta S)}$$

(5.1)

Όπου

- **t**: ο χρόνος που χρειάζεται σε δευτερόλεπτα
- **R**: η απόσταση σε cm από την κορυφή του ιζήματος έως τον άξονα της φυγοκέντρου
- **S**: η απόσταση από την κορυφή του αιωρήματος έως τον άξονα της φυγοκέντρου
- **N**: στροφές ανά δευτερόλεπτο
- **r**: ακτίνα των κόκκων σε cm
- **n**: το ιζώδες σε poises σε συγκεκριμένη θερμοκρασία

- Δs : η διαφορά του ειδικού βάρους του διασπαρμένου μέσου και του διασπορέα



Σχήμα 5.1:Σχηματική αναπαράσταση φυγοκεντρικού σωλήνα

Με μετατροπή των μονάδων ο παραπάνω τύπος μετατρέπεται σε:

$$t_{\min} = \frac{63 \cdot 10^8 n \log_{10} \frac{R}{S}}{(N_m)^2 (D_u) r^2 (\Delta S)} \tag{5.2}$$

Όπου

- t_{\min} : ο χρόνος σε λεπτά
- N_m : στροφές ανά λεπτό
- D_u : ακτίνα των κόκκων σε μm

(Jackson, 1956)

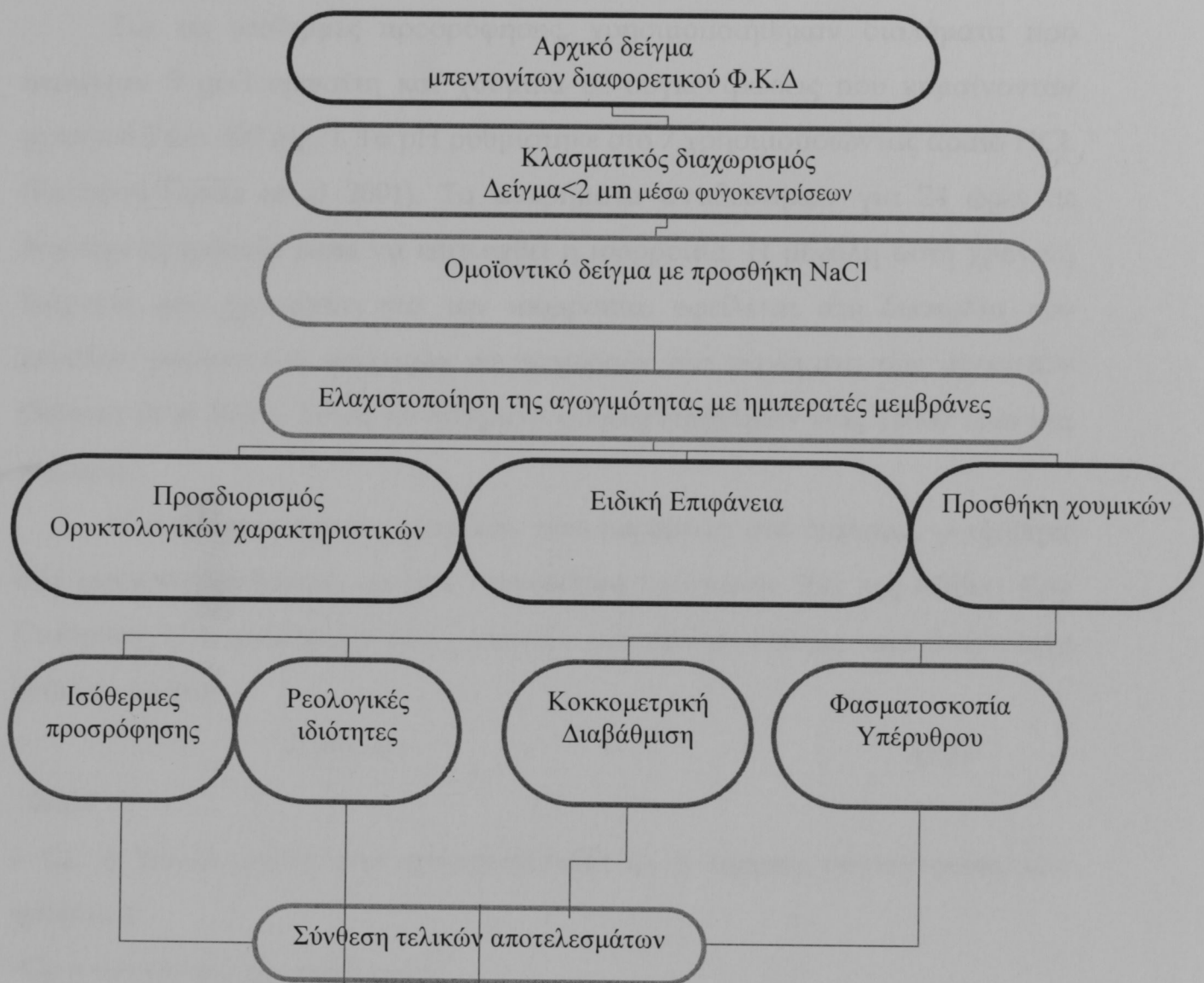
Μετρώντας τις διαστάσεις των φυγοκεντρικών σωλήνων και της φυγοκέντρου υπολογίστηκε ο χρόνος φυγοκέντρωσης σε 2min

Επειτα οι σμεκτίτες έγιναν ομοϊοντικοί προσθέτοντας 50gr στερεών σε 250ml διαλύματος NaCl 1M. Το αιώρημα ανακινήθηκε για μια ώρα και στη συνέχεια έγινε φυγοκέντρωση.

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε πέντε φορές (Cancella et al 1996). Στη συνέχεια απομακρύνθηκε η περίσσεια άλατος με διαδοχικές εκπλύσεις. Ο έλεγχος έγινε με ρύθμιση της αγωγιμότητας στα 30μS με την χρήση ημιπερατών μεμβρανών. Τέλος το υλικό θραύστηκε σε πλανητικό μύλο στα 75μm.

Τα χουμικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από διάλυση των Νατρίουχων χουμικών αλάτων (Sima-Aldrich). Τα χουμικά αυτά συστατικά χρησιμοποιούνται στην έρευνα για την προσρόφηση χουμικών οξέων σε στερεά.(Avena et al. 1999, Buleva and Petkanchin 1999, Elfarissi and Pefferkorn 2000)

Η προετοιμασία των δειγμάτων των σμεκτιτών φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 5.2: Οργανόγραμμα πειραματικής διαδικασίας

5.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

5.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων για τις ισόθερμες προσρόφησης

Για τις ισόθερμες προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα που περιείχαν 5 gr/l σμεκτίτη και χουμικά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν μεταξύ 0.5 και 300 mg/l. Το pH ρυθμίστηκε στο 7 χρησιμοποιώντας αραιό HCl. (Ramos-Tejada et al 2001). Τα αιωρήματα αναδεύτηκαν για 24 ώρες σε δονούμενη τράπεζα ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία. Η μεγάλη αυτή χρονική διάρκεια που χρειάζεται για την ισορροπία, οφείλεται στη δυσκολία των μεγάλων μορίων των χουμικών να εισχωρούν στα στρώματα των σμεκτιτών (Salman et al 2007). Τέλος τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 11400 rpm για μία ώρα.

Η συγκέντρωση των χουμικών που παρέμεινε στο διάλυμα, μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους Spectronic 20d της Milton Roy Company. Η συγκέντρωση των χουμικών που προσροφήθηκε, προσδιορίστηκε από την σχέση:

$$C_{\pi} = C_0 - C_e \quad (5.3)$$

όπου

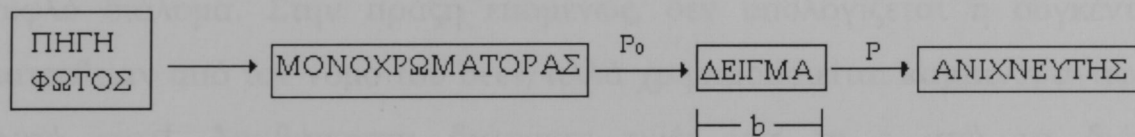
- C_{π} : η συγκέντρωση που προσροφήθηκε C_0 η αρχική συγκέντρωση των χουμικών
- C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας.

5.2.2. Φασματοφωτομετρία

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους - ορατού (~200-800nm) χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση.

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα, που περιέχει την ουσία X, η οποία απορροφά, η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής, λόγω απορροφήσεως της από την

ουσία Χ. Η ελάττωση της ισχύος ($P < P_0$) εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουσίας Χ και από την απόσταση b που διάνυσε η δέσμη στο διάλυμα.



Σχήμα 5.3: Σχηματικό διάγραμμα ποσοτικής φασματοφωτομετρίας

Οι σχέσεις αυτές περιγράφονται από τον νόμο Beer-Lambert που διατυπώνεται με τη μορφή (Χατζηϊωάννου, 2002):

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \log \left(\frac{100}{\%T} \right) = abc_{g/L} = ebc_{mol/L} \quad (5.4)$$

Όπου:

- **A**: απορρόφηση (είναι καθαρός αριθμός αφού εξαρτάται από το λόγο όμοιων μεγεθών)
- **P₀**: ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- **P_t**: ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη διόδο από το διάλυμα
- **T**: διαπερατότητα ίση με P/P_0 που εκφράζεται και σε ποσοστό % (είναι καθαρός αριθμός).
- **a**: σταθερά αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε g/L που καλείται απορροφητικότητα (έχει μονάδες $g^{-1}Lcm^{-1}$)
- **b**: απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα, αναφέρεται και ως εσωτερικό πάχος κυψελίδας (εκφράζεται σε συνήθως σε cm)
- **e**: μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας) Η σχέση που την συνδέει με την απορροφητικότητα είναι $\epsilon = aMB$ όπου MB το μοριακό βάρος της ουσίας που απορροφά. Έχει μονάδες $mol^{-1}Lcm^{-1}$ ή $M^{-1}cm^{-1}$)
- **c**: συγκέντρωση της ουσίας (g/L ή mol/L)

Ο νόμος του Beer όπως δίνεται από την εξίσωση 5.3 δεν είναι απ' ευθείας εφαρμόσιμος στη χημική ανάλυση, γιατί είναι πρακτικά αδύνατη η μέτρηση

των P_t και P_o , επειδή το διάλυμα είναι μέσα σε κυψελίδα, τα τοιχώματα της οποίας προκαλούν ελάττωση της ισχύος της ακτινοβολίας, λόγω ανάκλασης ή απορρόφησης. Γι' αυτό στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με την ισχύ της διερχόμενης ακτινοβολίας από ένα τυφλό διάλυμα. Στην πράξη επομένως, δεν υπολογίζεται η συγκέντρωση κατευθείαν από τον νόμο του Beer, αλλά χρησιμοποιείται καμπύλη αναφοράς. Αυτό γιατί, λαμβάνονται διάφορες τιμές για το ϵ από τα διάφορα φασματοφωτόμετρα, επειδή ποικίλει ο βαθμός μονοχρωματικότητας της χρησιμοποιούμενης δέσμης σ' αυτά, αλλά και επειδή για το ίδιο φασματοφωτόμετρο και για το ίδιο μήκος κύματος, οι τιμές του ϵ που λαμβάνονται, είναι δυνατόν να εξαρτώνται από το εύρος της σχισμής. Για αυτό στην πράξη, χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς. (Περδικάτσης, 2003)

Ο νόμος του Beer ισχύει με τις εξής προϋποθέσεις:

- Τα διαλύματα δεν είναι πυκνά
- Ο μόνος μηχανισμός αλληλεπίδρασης μεταξύ διαλυμένης ουσίας και ακτινοβολίας είναι η απορρόφηση της τελευταίας
- Η ακτινοβολία που πέφτει στο δείγμα είναι μονοχρωματική
- Το δείγμα βρίσκεται σε κυψελίδα με ομοιόμορφη διατομή
- Τα σωματίδια που απορροφούν δρουν ξεχωριστά το ένα από το άλλο και άσχετα από τον αριθμό και το είδος τους $A_{ολ} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$

5.3.pH

Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συσκευή με ηλεκτρόδια υάλου της εταιρίας Crison. Πριν από κάθε μέτρηση του pH γινόταν βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπο διάλυμα ($pH=7$).

Το αρχικό pH των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αλκαλικό. Η ρύθμιση σε ουδέτερο pH (7 ± 0.7) έγινε με προσθήκη αραιού HCl.

5.4 . ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Ως ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ορίζεται ο λόγος της εξωτερικής του επιφάνειας προς το βάρος του:

$$s_w = \frac{S}{W} = \frac{f \cdot d^2}{K \cdot \rho \cdot d^3} \text{ ή } s_w = \frac{f}{K \cdot \rho} \cdot \frac{1}{d} \quad (5.5)$$

όπου

- s_w : ειδική επιφάνεια του κόκκου
- S : εξωτερική επιφάνεια κόκκου
- W : βάρος του κόκκου
- d : διάμετρος του κόκκου
- f : 3.14
- ρ : πυκνότητα
- K : σταθερά

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω τύπο η ειδική επιφάνεια είναι αντιστρόφως ανάλογη της διάμετρο του κόκκου, ΔΗΛΑΔΗ όσο μικραίνει ο κόκκος μεγαλώνει η ειδική του επιφάνεια. Πρόκειται για μία από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες των υλικών διότι επηρεάζει τις προσροφητικές τους ιδιότητες.

Σε ένα σύνολο κόκκων διαφόρων μεγεθών, η ειδική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W} \quad (5.6)$$

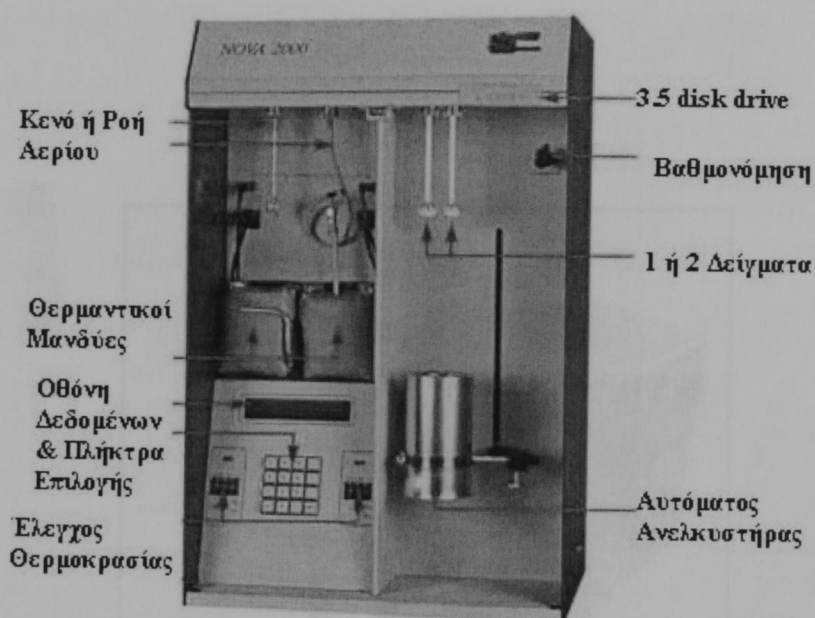
Όπου:

- ΔS : η επιφάνεια
- ΔW : το βάρος των επιμέρους κλασμάτων

Η γνώση της ειδικής επιφάνειας δίνει πληροφορίες για την λεπτότητα του υλικού και όχι για την κατανομή μεγέθους των κόκκων (Σταμπολιάδης, 2001).

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι με τις οποίους μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια. Εάν είναι γνωστή η κατανομή του βάρους των κόκκων ανά κλάσμα μεγέθους η ειδική επιφάνεια μπορεί να βρεθεί υπολογιστικά. Επίσης για τον υπολογισμό της μπορεί να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ή και μέσω της διαπερατότητας.

Στην παρούσα εργασία ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας έγινε μέσω της προσρόφησης στο υλικό κάποιου αερίου (μέθοδος B.E.T). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Quantasorb, της εταιρείας Quantachrome με μείγμα αερίων N_2 -He.



Σχήμα 5.4: Συσκευή τύπου Quantasorb, της εταιρείας Quantachrome

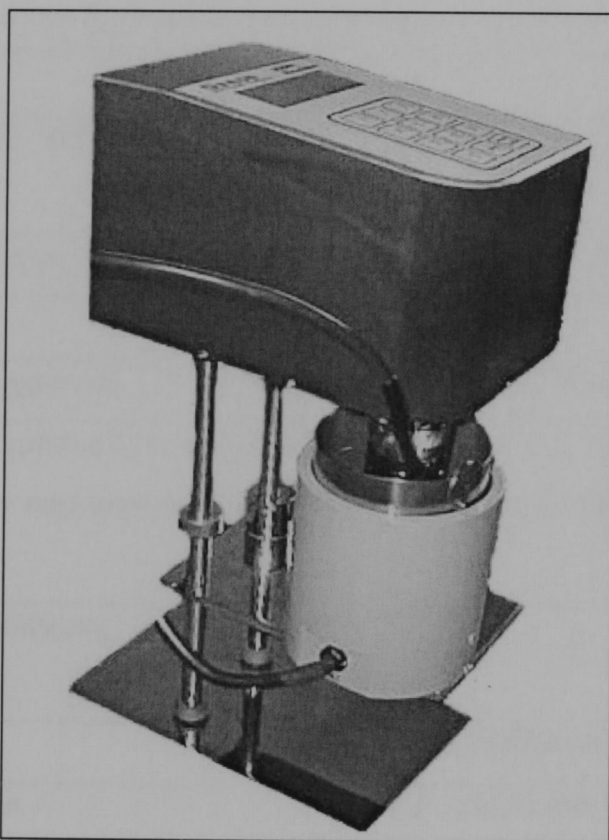
Η συσκευή αυτή δίνει γρήγορες και ακριβείς μετρήσεις ρόφησης αερίων σε δύο στερεά δείγματα χρησιμοποιώντας κατάλληλο ψυκτικό μέσο. Οι μετρήσεις που μπορούν να γίνουν από τη NOVA 2200, περιλαμβάνουν τα εξής:

- Προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας με την πολυσημειακή μέθοδο BET
- Προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας με την μονοσημειακή μέθοδο BET
- Προσδιορισμό ισόθερμης προσρόφησης 25 σημείων
- Προσδιορισμό ισόθερμης εκρόφησης 25 σημείων
- Υπολογισμό συνολικού όγκου πόρων
- Υπολογισμό μέσης ακτίνας πόρων

- Υπολογισμός όγκου και πυκνότητας πόρων
- Υπολογισμός εξωτερικής επιφάνειας

5.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Για τις μετρήσεις των ρεολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το ιξωδόμετρο Grace Instrument M3500a του εργαστηρίου ρευστομηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πρόκειται για ένα ομοαξονικό κυλινδρικό περιστροφικό ιξωδόμετρο τύπου Couette.



Σχήμα 5.5: Ιξωδόμετρο Grace Instrument M3500a

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα του ιξωδομέτρου αυτού είναι τα εξής:

- Έχει εύρος στροφών από 0,02 – 600 rpm συνεχόμενα (χωρίς ενδιάμεση παύση) και όχι μεμονωμένες τιμές (π.χ. 3, 6, 100, 200, 300, 600 rpm)
- Φέρει θερμαινόμενο δοχείο για μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες (σε ατμοσφαιρική πίεση).
- Διαθέτει λογισμικό (Σχήμα 5.8) που επιτρέπει τη ρύθμιση των παραμέτρων του πειράματος μέσω Η/Υ, καθώς και τη δυνατότητα εκτέλεσης πειράματος σε πραγματικό χρόνο. Τα δεδομένα συλλέγονται σε ψηφιακή μορφή και καταγράφονται σε βάση δεδομένων στον Η/Υ , για περαιτέρω επεξεργασία.

Τα χαρακτηριστικά του ιξωδομέτρου παρουσιάζονται στους πίνακες 2 και 3

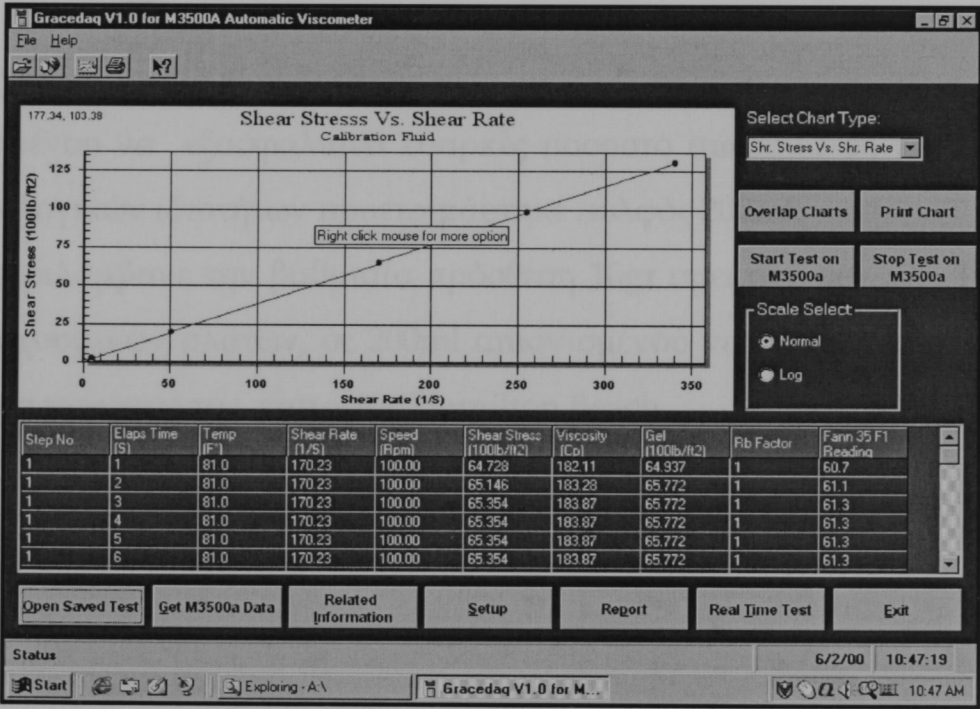
ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΟ	
Περιστρεφόμενο κάλυμμα (rotor sleeve)	
Εσωτερική διάμετρος	1,450 in (36,83 mm)
Συνολικό μήκος	3,425 in (70 mm)
Χαρακτηριστική χαραγή	2,30 in (58,4 mm) από τη βάση
Δύο σειρές από τρύπες 1/8 in (3,18 mm) σε απόσταση 120 deg (2,09 rad) μεταξύ τους, στην περιφέρεια του κυκλικού καλύμματος, ακριβώς κάτω από την χαραγή.	
Εσωτερικός ακίνητος κύλινδρος (Bob)	
Διάμετρος	1,358 in (34,49 mm)
Μήκος κυλίνδρου	1,496 in (38,00 mm)
Έχει επίπεδη βάση, ενώ η κορυφή του έχει κωνική ανάπτυξη, λειπαίνοντας σταδιακά.	
Ταχύτητες περιστροφής	
Έχει εύρος από 0,02 έως 600 στροφές ανά λεπτό	

Πίνακας 5.2. Χαρακτηριστικά ιξωδομέτρου

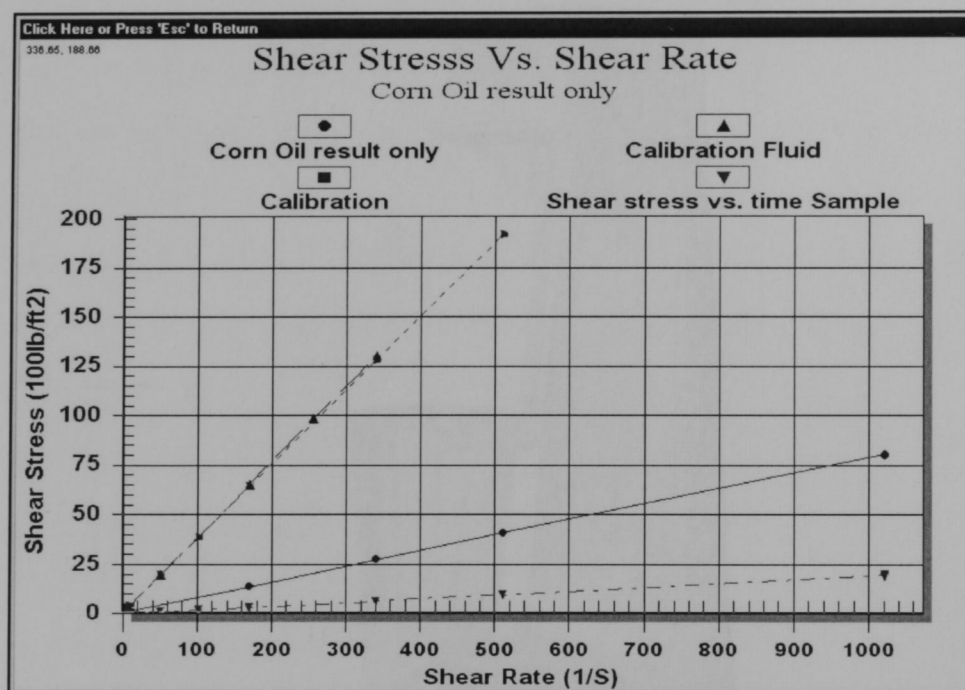
Ταχύτητα περιστροφής	0,02 – 600 rpm (συνεχόμενα)
Ρυθμός διάτμησης	0,0027 – 3254 sec ⁻¹
Θερμοκρασία	10 °F - 212 °F, (-12 °C - 100 °C)
Πίεση	Ατμοσφαιρική
Ιξώδες	0,5 – 5.000.000 cp
Ροπή	0 – 1 oz-in ή 0 – 5 oz-in
Διατμητική τάση	1 – 37.000 dyn/cm ²
Ακρίβεια	± 0,5 % του συνολικού εύρους

Πίνακας 5.3. Εύρος μετρήσεων οργάνου

Η λήψη των πειραματικών δεδομένων έγινε σε ψηφιακή μορφή από την οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το ιξωδόμετρο. Τα δεδομένα παρουσιάζονται με τη μορφή των διαγραμμάτων που ακολουθούν



Σχήμα 5.6: Τυπική επιφάνεια εργασίας λογισμικού



Σχήμα 5.7. Τυπικά διαγράμματα Διατμητικής τάσης - Ρυθμού διάτμησης

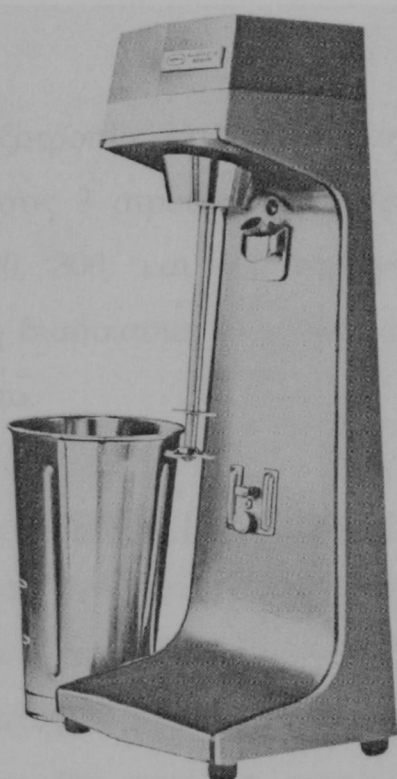
5.5.1. Προετοιμασία των δειγμάτων

Προκειμένου να εξασφαλιστεί επαρκές ποσοστό αιωρήματος για τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων προετοιμάστηκε πολφός 200ml.

Αυτό περιλάμβανε την βαθμιαία πρόσθεση 10gr σμεκτίτη και 200, 100, 50, και 10 ppmχουμικών αλάτων, σε 200ml απιονισμένου νερού σε αναμείκτη (μίξερ) υψηλής ταχύτητας της εταιρείας Hamilton Beach

5.5.2. Μέτρηση των δειγμάτων

Αφού πριν τη μέτρηση της ρεολογίας οι δείγματα αναμείχθηκαν καλά. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνταν στο ρεολογικό σύστημα και μετά από περιστροφή του ροζέτας για 100 στροφές ανά λεπτό (rpm) στη διεύθυνση αντίρροπη των βελών της ροζέτας οι 200, 100, 50 και 10 rpm στροφές ανά λεπτό. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν με διαφορά πέντε ανά λεπτό.



Σχήμα 5.8: Hamilton Beach μίξερ (Gray and Darley, 1981)

Μετά από 5 λεπτά ανάμειξης καθαρίζονταν τα τοιχώματα του δοχείου ώστε να απομακρυνθούν συσσωματώματα που τυχόν είχαν σχηματιστεί και η μίξη συνεχιζόταν για άλλα 15 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος μίξης διαρκούσε 20 λεπτά.

Τα αιωρήματα φυλάσσονταν για ένα βράδυ ώστε να γίνει ωρίμανση. Η ωρίμανση είναι σημαντική δεδομένου ότι το ιξώδες δεν αναπτύσσεται πλήρως αν δεν περάσει ένα ορισμένο χρονικό διάστημα. Πριν από τον προσδιορισμό του ιξώδους το αιώρημα αναδευόταν στο μίξερ Hmilton Beach για πέντε λεπτά (API 13A, 1993).

5.5.2 Μέτρηση του ιξώδους

Αμέσως πριν τη μέτρηση του ιξώδους, ρυθμιζόταν το pH των αιωρημάτων στο 7. Στη συνέχεια, το αιώρημα τοποθετούνταν στο ειδικό δοχείο του ιξωδομέτρου. Η ταχύτητα περιστροφής ρυθμιζόταν στις 600 στροφές ανά λεπτό (rpm) και η διαδικασία συνεχιζόταν μειώνοντας τις στροφές σε 300, 200, 100, 6 και 3 στροφές ανά λεπτό. Οι μετρήσεις λαμβάνονταν με διαφορά περίπου ενός λεπτού.

5.5.3 Μέτρηση θιξοτροπίας

Για να μελετηθεί η θιξοτροπία εκτελούνταν κυκλική δοκιμή. Το όργανο ρυθμιζόταν σε λειτουργία στις 3 στροφές ανά λεπτό οι οποίες αυξάνονται διαδοχικά στις 6, 100, 200, 300, και 600 στροφές ανά λεπτό και μετά ακολουθούνταν αντίστροφη διαδικασία. Ο χρόνος αναμονής για την λήψη κάθε μέτρησης ήταν ένα λεπτό.

5.5.4. Ισχύς πηκτώματος 10 sec-10 min (gel-strength)

Ως ισχύς πηκτώματος ορίζεται η ελάχιστη διατμητική τάση που χρειάζεται ώστε να ολισθήσει το ρευστό.

Για τη μέτρηση του πηκτώματος, ο πολφός αναδευόταν στις 600 στροφές ανά λεπτό για δέκα δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια καταγραφόταν η μέτρηση στις 3 στροφές ανά λεπτό. Στο σημείο αυτό λαμβανόταν η τιμή ισχύος του πηκτώματος (10sec gel strength) σε $\text{lbs}/100\text{ft}^2$ ($=0.4788 \text{ Pa}$). Η διαδικασία επαναλαμβανόταν με παραμονή του υλικού σε κατάσταση ηρεμίας για 10 λεπτά (10min gel strength)

5.6. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ LASER

Ο αναλυτής Mastersizer S της Malvern (Εικόνα) χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί το μέγεθος κόκκων των αιωρημάτων του σμεκτίτη πριν και μετά από την προσθήκη των χουμικών. Πρόκειται για αναλυτή με ισχύ 2 mW και laser He/Ne που χρησιμοποιείται για να υπολογίζει την κατανομή και το μέγεθος του προς ανάλυση υλικού.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής είναι αντιστρόφως ανάλογη της του μεγέθους των κόκκων-δηλαδή μεγάλου μεγέθους κόκκοι εκτρέπουν τις ακτίνες σε μικρότερες γωνίες ενώ μικρού μεγέθους κόκκοι εκτρέπουν τις ακτίνες σε μεγάλες γωνίες.



Σχήμα 5.9 : Ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern

Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι:

α) Οπτική μονάδα μέτρησης η οποία περιλαμβάνει το laser, τον ανιχνευτή, τον φακό και το κελί μέτρησης

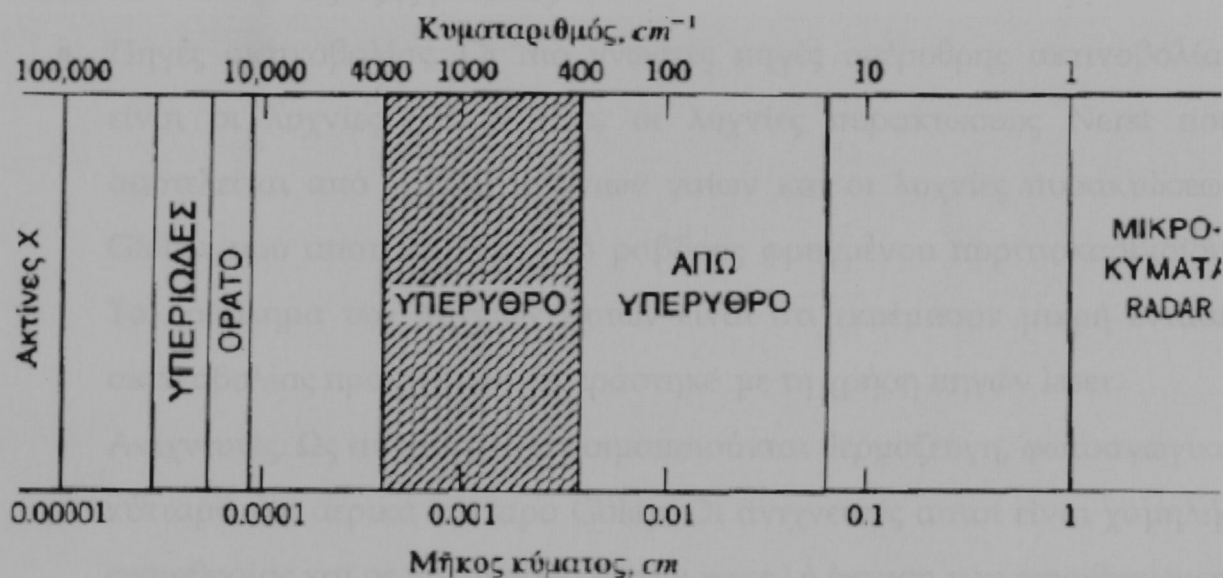
β) Μονάδα αιώρησης του δείγματος, στη μονάδα αυτή γίνεται η διασπορά του προς μέτρηση υλικού. Κατά την διαδικασία της μέτρησης ο πολφός με την βοήθεια μίας αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής. Επιπλέον υπάρχει σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διασπορά των υλικών και την αποφυγή κροκίδωσης των κόκκων

γ) Σύστημα υπολογιστή, στον οποίο λαμβάνονται τα αποτελέσματα.

5.7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για τη διερεύνηση της μοριακής συντάξεως και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων.

Σε αυτόν τον τύπο φασματοσκοπίας μετράται η ένταση της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφών του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Τα λαμβανόμενα φάσματα υπέρυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορρόφησης μικρού εύρους. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα 0.75-1000 μm . (Σχήμα 26)

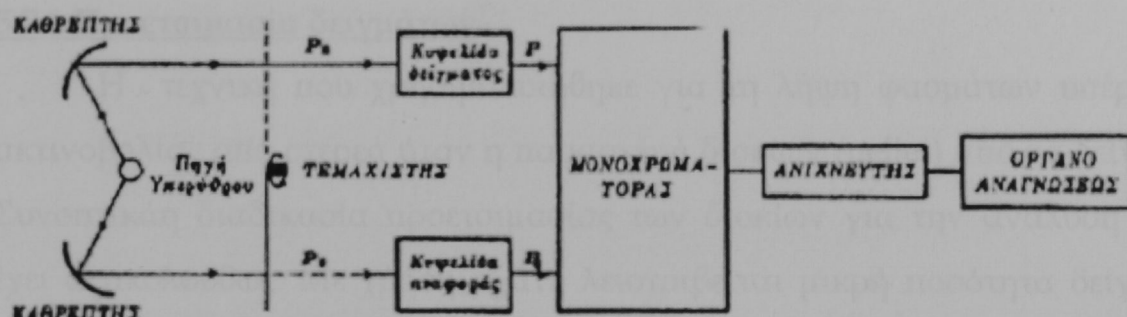


Σχήμα 5.10: Η υπέρυθρη περιοχή στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο εάν η διπολική ροπή του μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση

Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου αποτελούνται από τις ίδιες μονάδες που αποτελούνται τα φασματοφωτόμετρα υπεριώδους ορατού, με τη μόνη διαφορά ότι στα φασματοφωτόμετρα υπεριώδους-ορατού το δείγμα

τοποθετείται μετά από τον μονοχρωμάτορα για να αποφευχθεί η αποσύνθεση ορισμένων οργανικών ενώσεων κατά την έκθεση του δείγματος στην υπεριώδη ακτινοβολία.



Σχήμα 5.11: Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου διπλής δέσμης

Πιο συγκεκριμένα, τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου ακτινοβολίας αποτελούνται από τις εξής μονάδες:

- Πηγές ακτινοβολίας. Οι πιο γνωστές πηγές υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι οι λυχνίες βολφραμίου, οι λυχνίες πυρακτώσεως Nerst που αποτελείται από οξειδία σπάνιων γαιών και οι λυχνίες πυρακτώσεως Globar που αποτελούνται από ραβδους φρυγμένου πυριτικοκαρβιδίου. Το πρόβλημα των λυχνιών αυτών είναι ότι εκπέμπουν μικρή ένταση ακτινοβολίας πράγμα που ξεπεράστηκε με τη χρήση πηγών laser.
- Ανιχνευτές. Ως ανιχνευτές χρησιμοποιούνται θερμοζεύγη, φωτοαγωγικά κύτταρα και αερικά κύτταρα Golay. Οι ανιχνευτές αυτοί είναι χαμηλής ευαισθησίας και σε συνδυασμό με την χαμηλή ένταση των συνηθισμένων πηγών υπέρυθρης ακτινοβολίας έχει ως αποτέλεσμα εκτεταμένους χρόνους εξέτασης κάθε δείγματος. Πρόσφατα άρχισαν να χρησιμοποιούνται οι πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές, με τους οποίους λαμβάνονται φάσματα IR υψηλής ευαισθησίας σε μικρό χρόνο.
- Μονοχρωμάτορες. Οι μονοχρωμάτορες, είναι κατασκευασμένοι από υλικά πέρατα στην υπέρυθρη ακτινοβολία, όπως NaCl ή CsBr. Αντί των δαπανηρών και εύθραυστων πρισμάτων στα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούνται ανακλαστικά οπτικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα

- Σύστημα υπολογιστή. Ο υπολογιστής έχει κατάλληλο λογισμικό, για να καταγράφει το σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή (Χατζηϊωάννου, 2002).

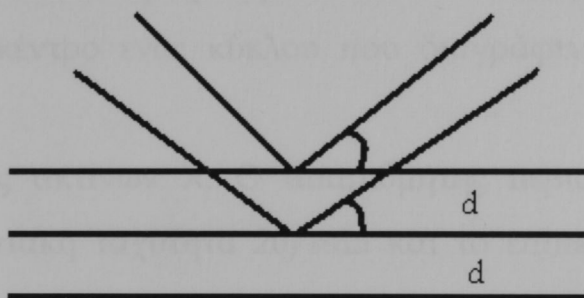
5.7.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας από στερεά ήταν η παρασκευή δισκίων (pellet) από τα δείγματα. Συνοπτική διαδικασία προετοιμασίας των δισκίων για την ανάλυση FT-IR έχει ως ακολούθως: Με χρήση αχάτη λειοτριβείται μικρή ποσότητα δείγματος (15mg) σε μέγεθος κόκκων μικρότερο από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Ποσότητα ίση με 1,5mg μεταφέρεται από το λειοτριβημένο δείγμα σε καθαρό αχάτη όπου αναμιγνύεται με ποσότητα βρωμιούχου καλίου ώστε η συγκέντρωση του δείγματος να είναι 1/100 περίπου στο μίγμα. Μετά από συστηματική ανάμιξη των δύο φάσεων, ποσότητα ίση με 150mg συμπιέζεται σε κατάλληλη πρέσα και σε πίεση 6tn για 3min και έτσι δημιουργείται το δισκίο. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000. Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα Spectrum 1000.

5.8 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ -X

Για τον προσδιορισμό της παραμέτρου b και στην συνέχεια τον υπολογισμό της πυκνότητας του φορτίου κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιήθηκε η περιθλασιμετρία ακτίνων X με το περιθλασίμετρο Siemens D500.

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην εξίσωση του Bragg, σύμφωνα με την οποία η περίθλαση των ακτίνων -X ερμηνεύεται σαν ανάκλαση των ακτίνων -X οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου.



Σχήμα 5.12: Περίθλαση ακτίνων -X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg

Η εξίσωση του Bragg δίνεται από την σχέση: $n\lambda = 2d\sin\theta$

Όπου λ: το μήκος κύματος

d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων περίθλασης του κρυστάλλου

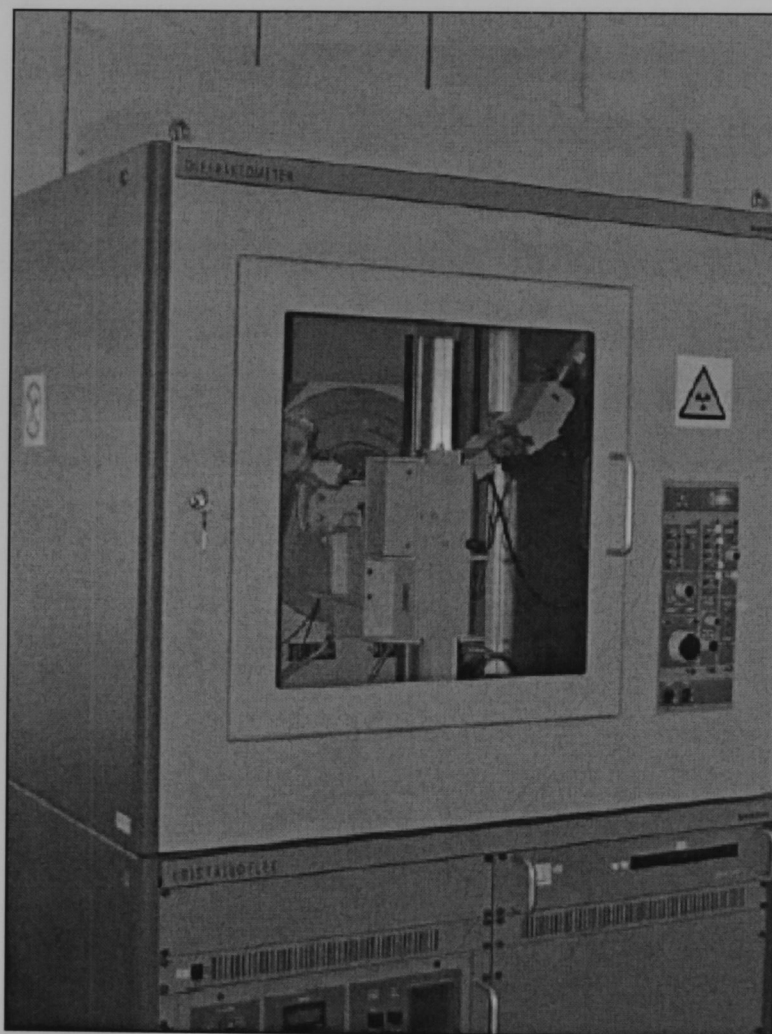
θ: η γωνία πρόσπτωσης

n: η τάξη της ανάκλασης

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν το περιθλασίμετρο ακτίνων - X είναι οι εξής (Κωστάκης, 1999):

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης. Πρόκειται για μία γεννήτρια. Η υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος του σωλήνα παραγωγής ακτίνων -X και ενός μεταλλικού τεμαχιδίου. Το μέταλλο αυτό είναι στερεωμένο στο εσωτερικό του σωλήνα απέναντι από το νήμα αποτελώντας την άνοδο.
- Λυχνία ακτίνων -X. Οι ακτίνες -X παράγονται σε σωλήνες υψηλού κενού. Στο εσωτερικό ενός σωλήνα ακτίνων -X θερμαίνεται ένα κατάλληλο διαμορφωμένο μεταλλικό νήμα σε θερμοκρασία πυρακτώσεως μέσω ηλεκτρικού ρεύματος, που περνάει από το νήμα βολφραμίου. Κατά την πυράκτωση του νήματος ελευθερώνονται ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του, έτσι το μεταλλικό νήμα λειτουργεί σαν κάθοδος. Τα απελευθερωμένα ηλεκτρόνια επιταχύνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο δημιουργείται από την εφαρμογή υψηλής τάσης.

- Γωνιόμετρο. Το γωνιόμετρο βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων -Χ
- Απαριθμητής ακτίνων Χ. Ο απαριθμητής περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα $2\theta/\text{min}$ και το επίπεδο του δείγματος με ταχύτητα θ/min . Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται από τους κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων - Χ, ώστε να πληρείται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων (hkl) η εξίσωση του Bragg.
- Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- Μονάδα του μικροϋπολογιστή. Ο υπολογιστής καθοδηγεί το σύστημα και αξιολογεί τα δεδομένα που προέρχονται από την εξέταση των δειγμάτων (Κωστάκης, 1999).



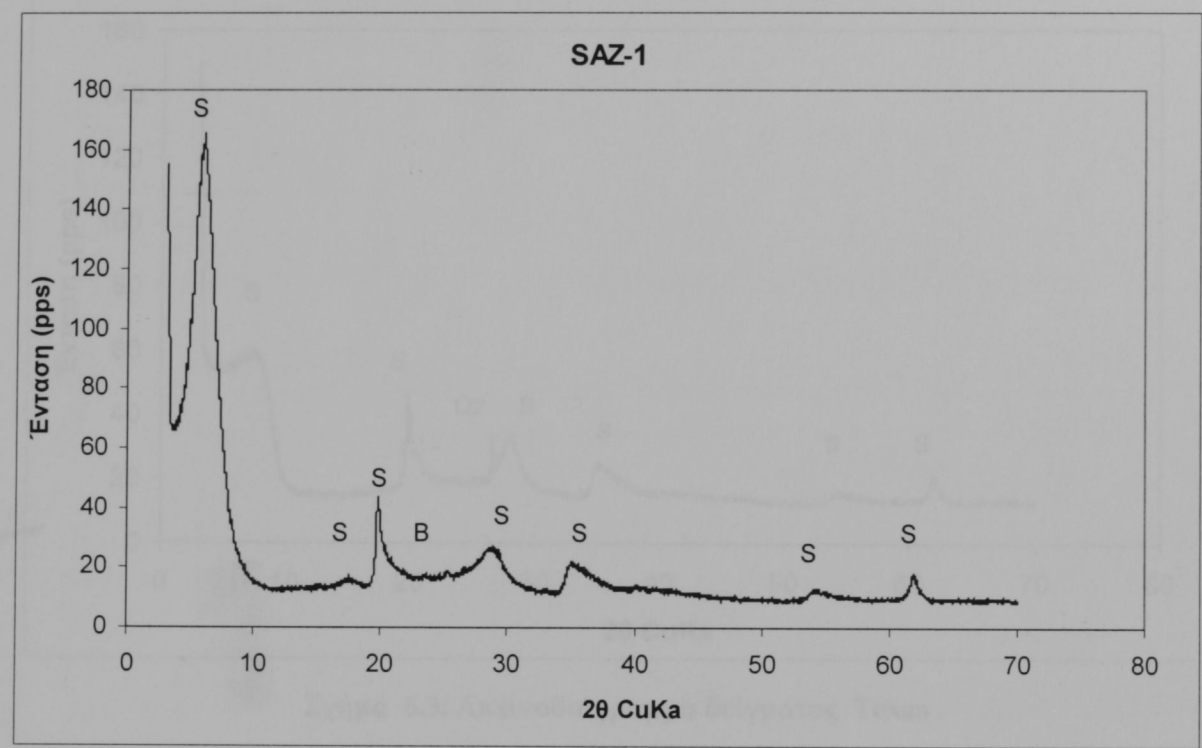
Σχήμα 5.13: Περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ τύπου D500 της εταιρείας Siemens

5.8.1 Προετοιμασία δειγμάτων

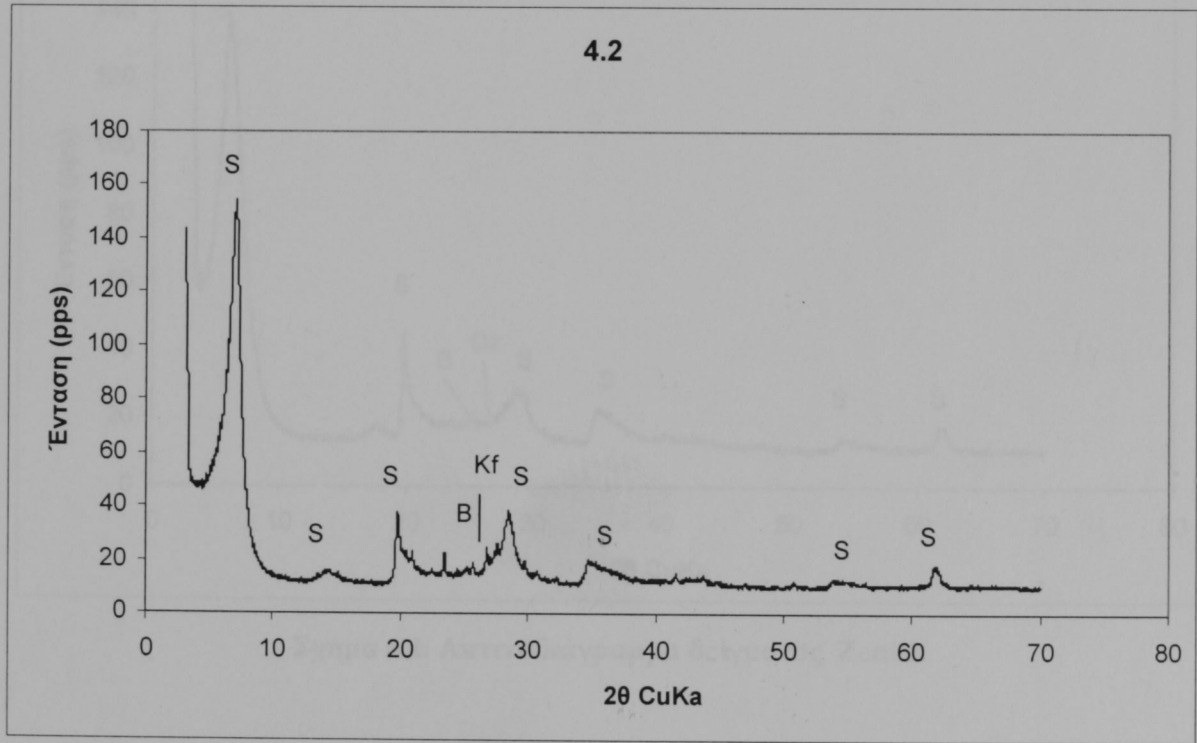
Το προς εξέταση δείγμα έχει τη μορφή πολύ λεπτόκοκκης σκόνης, αποτελούμενης από κρυστάλλους που είναι προσανατολισμένοι τυχαία ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg για όλες τις δικτυωτές αποστάσεις. Το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού πλακιδίου (δειγματοφορέας) κατά τρόπο τέτοιο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

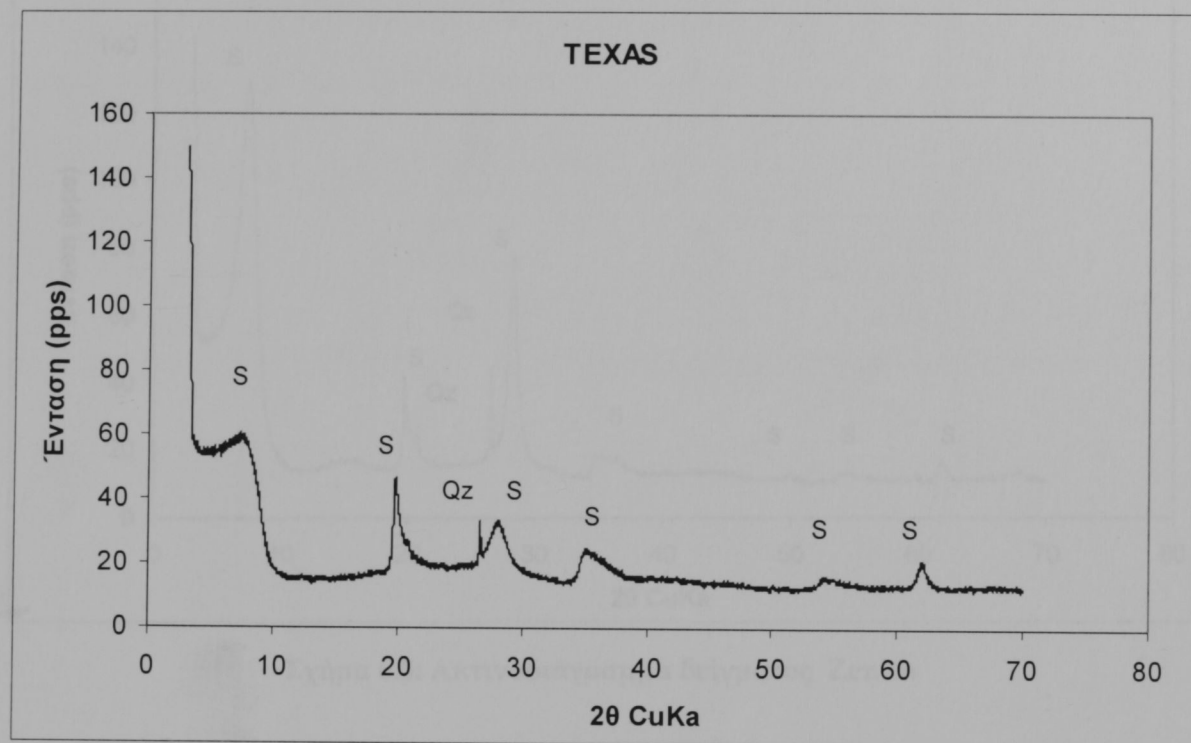
6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΚΤΙΝΟΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ



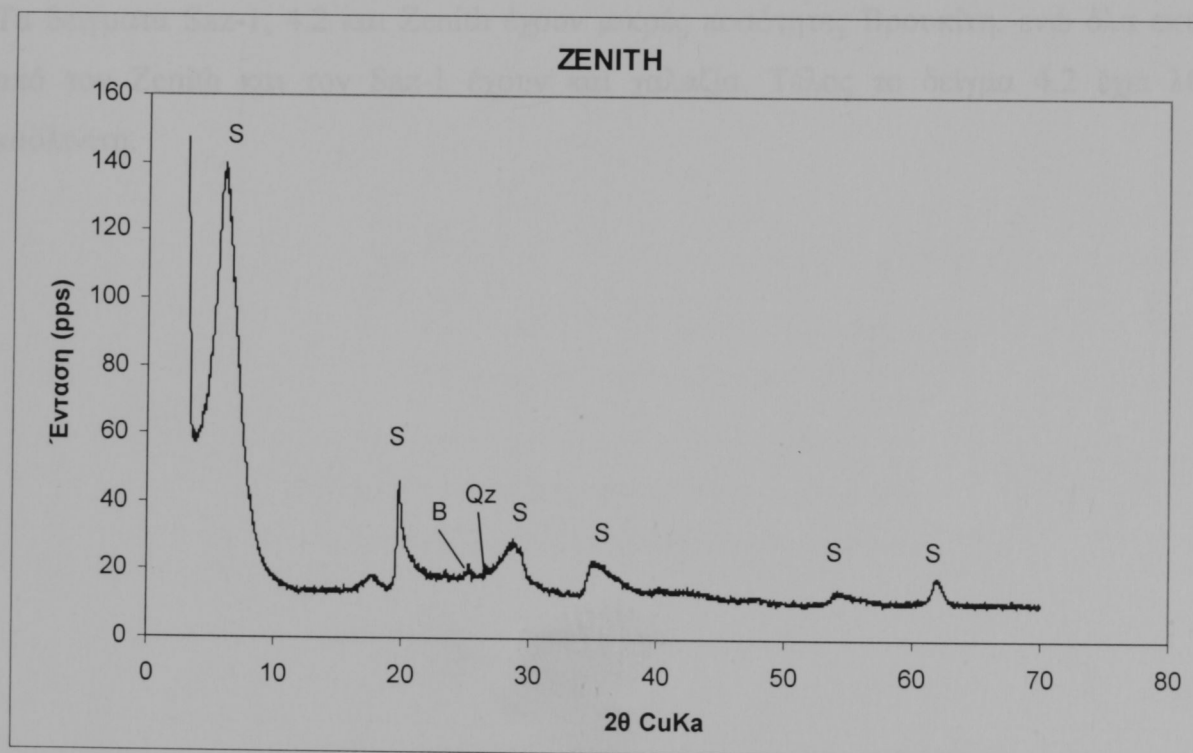
Σχήμα 6.1: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Saz-1



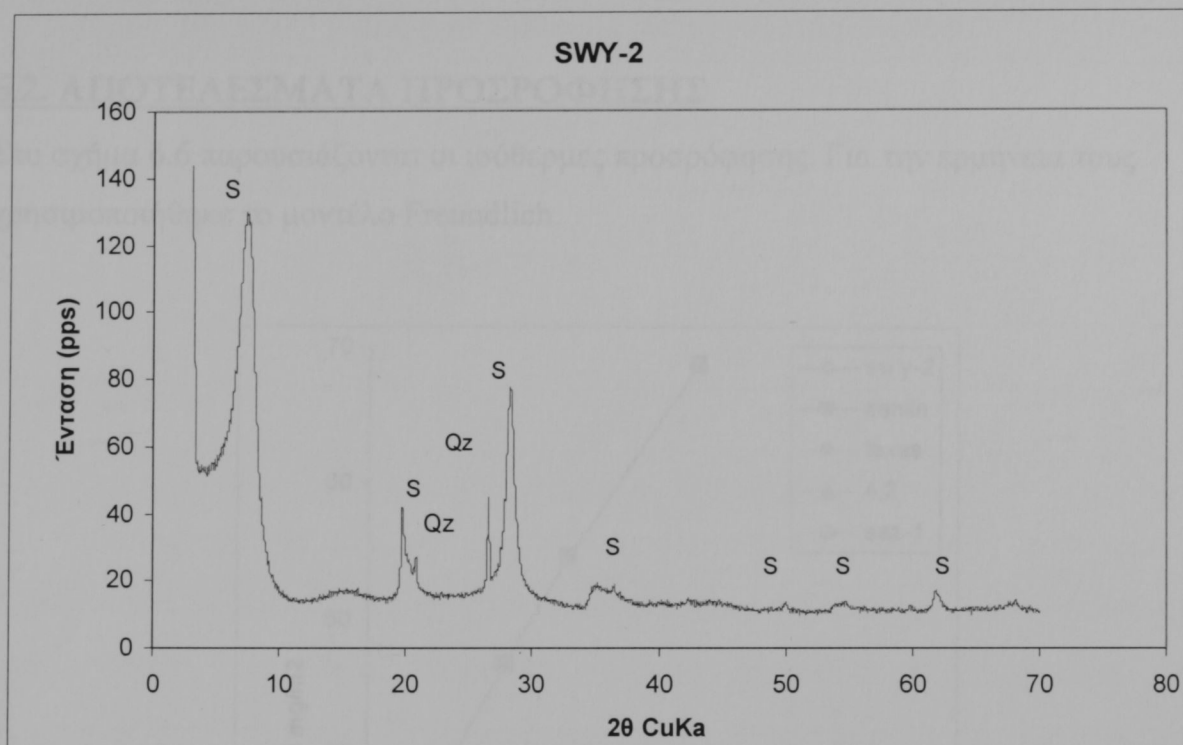
Σχήμα 6.2: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος 4.2



Σχήμα 6.3: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Texas



Σχήμα 6.4: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Zenith

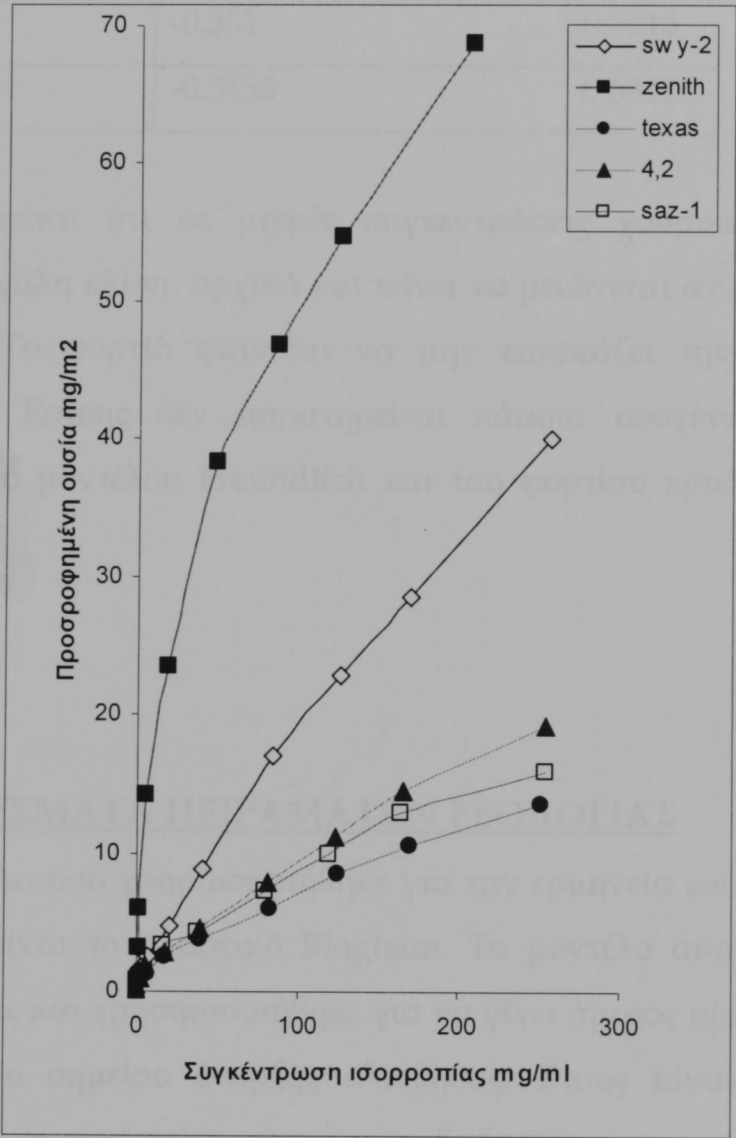


Σχήμα 6.5: Ακτινοδιάγραμμα δείγματος Zenith

Από τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων βλέπουμε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Όλα τα δείγματα περιέχουν κατά κύριο λόγο σμεκτίτη. Τα δείγματα Saz-1, 4.2 και Zenith έχουν μικρές ποσότητες Βρουκίτη, ενώ όλα εκτός από τον Zenith και τον Saz-1 έχουν και χαλαζία. Τέλος το δείγμα 4.2 έχει λίγο καολινίτη.

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης. Για την ερμηνεία τους χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Freundlich.



Σχήμα 6.6: Ισόθερμες προσρόφησης χουμικών αλάτων των σμεκτιτών που χρησιμοποιήθηκαν

Δοσιν	0	10	50	100	300
Saz1	0.2	6.4	4.3	3.9	5.1
4.2	2.6	9.3	9.5	9.3	9.1
Texas	17.3	16.9	14.4	14	11.8
Zenith	30.2	37.8	19.3	18.4	17.1
Sw-y-2	32.7	30.7	20.2	19.2	18.3

Πίνακας 6.1: Παράμετροι μοντέλου Freundlich

ΔΕΙΓΜΑ	logK	1/n
Swy-2	-0.2145	0.7431
Zenith	0.7019	0.5026
Texas	-0.4506	0.6569
4.2	-0.501	0.7415
Saz-1	-0.3155	0.6317

Παρατηρείται ότι σε μικρές συγκεντρώσεις χουμικών, η καμπύλη παρουσιάζει μεγάλη κλίση αρχικά και τείνει να μειώνεται αν και το υλικό δεν έχει κορεστεί. Το φορτίο φαίνεται να μην επηρεάζει την ποσότητα που προσροφήθηκε. Επίσης δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου Freundlich και του φορτίου κρυσταλλικής δομής των σμεκτιτών

6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ρεολογίας είναι το πλαστικό Bingham. Το μοντέλο αυτό έδωσε αρκετά καλές συσχετίσεις και χρησιμοποιήθηκε για να γίνει άμεσος προσδιορισμός του ιξώδους και του σημείου έναρξης ολίσθησης. Στους πίνακες 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται οι τιμές του πλαστικού ιξώδους και του σημείου έναρξης ολίσθησης που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 6.2: Τιμές πλαστικού ιξώδους σε cP

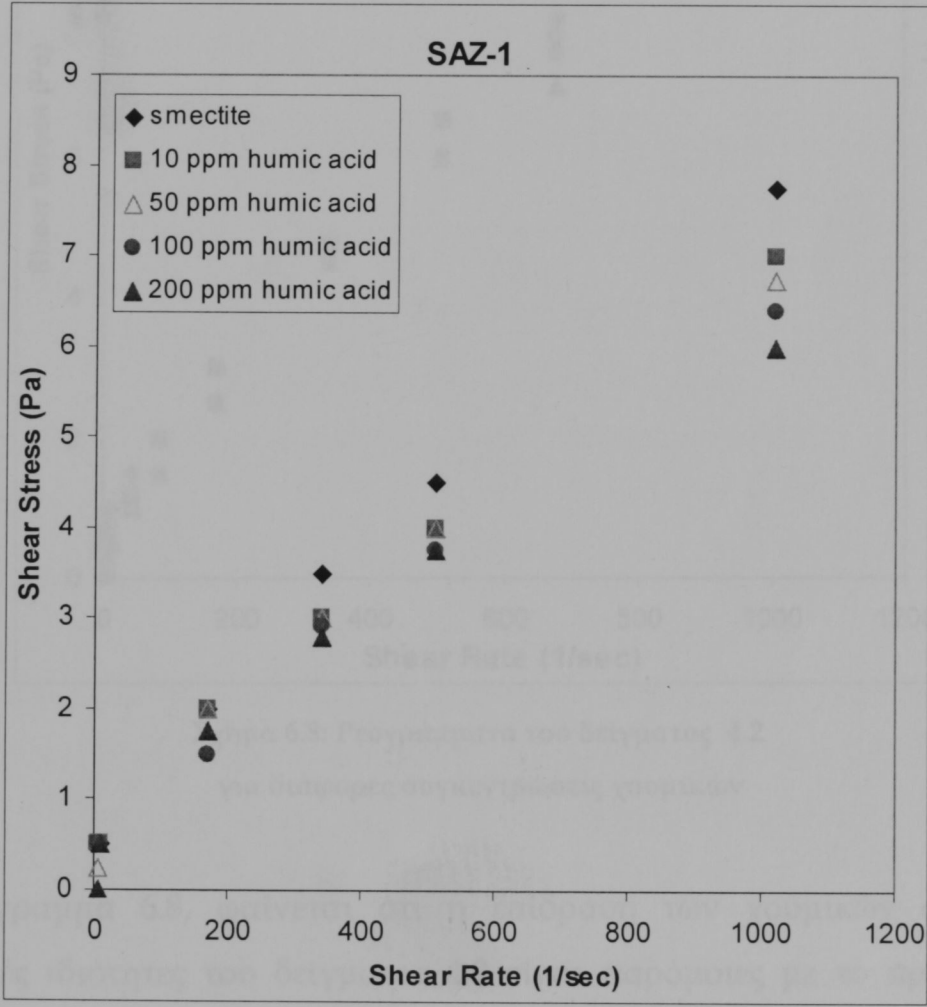
Δείγμα/ συγκέντρωση χουμικών (ppm)	ΙΞΩΔΕΣ (cP)				
	0	10	50	100	200
Saz1	7,2	6,4	6,3	5,9	5,1
4.2	9,6	9,5	9,5	9,3	9,1
Texas	17,5	16,9	14,4	14	11,8
Zenith	30,2	27,8	19,5	18,4	17,1
Swy-2	32,7	30,7	20,2	19,2	18,5

Στο διαγράμμα 6.7 παρατηρείται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις διόξινης δεν υπάρχει διαφορά στη διατμητική τάση για τα δείγματα των Άντων προστεθεί χουμικά, ενώ όσο αυξάνονται οι ρυθμοί διόξινης, η διατμητική τάση μεταβάλλεται.

Πίνακας 6.3: Τιμές τάσης διολίσθησης (ή τ_0^B) σε Pa

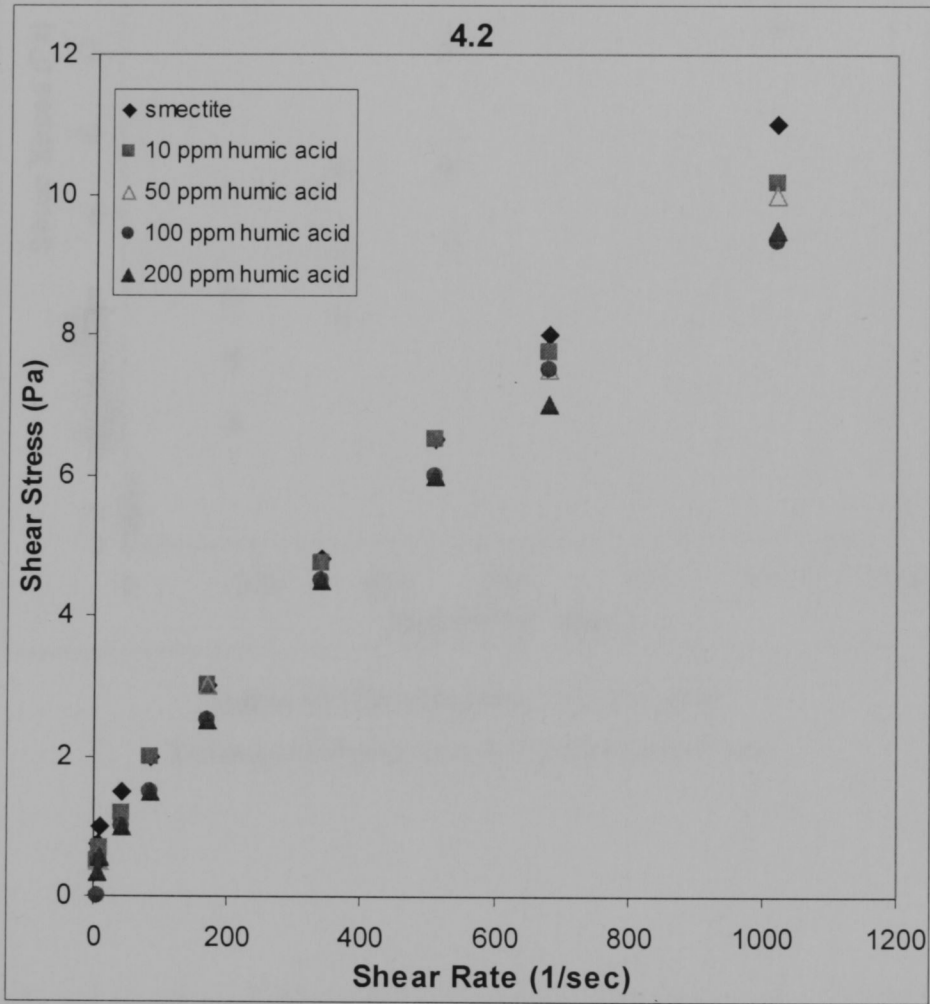
ΣΗΜΕΙΟ ΕΝΑΡΞΗΣ	ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ (Pa)				
Δείγμα/ C χουμικών (ppm)	0	10	50	100	200
Saz1	0,677	0,65	0,61	0,55	0,55
4.2	0,98	0,80	0,79	0,69	0,75
Texas	2,08	1,99	1,40	1,38	1,12
Zenith	8,29	6,31	3,16	1,59	0,89
Swy-2	19,85	7,02	3,03	3,00	1,96

Ακολουθούν τα συγκριτικά ρεογράμματα για κάθε δείγμα στο οποίο έχουν προστεθεί χουμικά οξέα σε διάφορες συγκεντρώσεις.



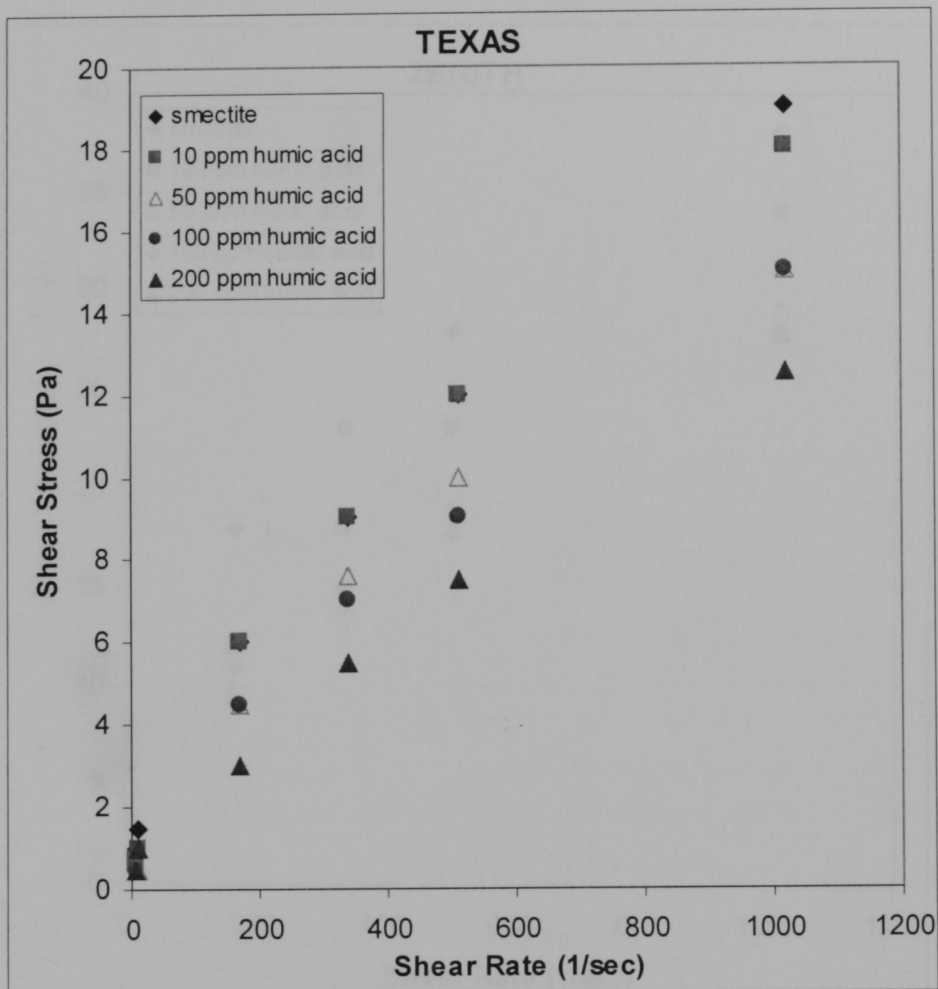
Σχήμα 6.7: Ρεογράμματα του δείγματος Saz-1 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών οξέων.

Στο διάγραμμα 6.7 παρατηρείται ότι σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης δεν υπάρχει διαφορά στη διατμητική τάση για τα δείγματα που έχουν προστεθεί χουμικά, ενώ όσο αυξάνονται οι ρυθμοί διάτμησης, η διατμητική τάση ελαττώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των χουμικών. Επίσης, η προσθήκη χουμικών οξέων προκαλεί μικρή μείωση του ιξώδους αλλά και του σημείου έναρξης ολίσθησης.



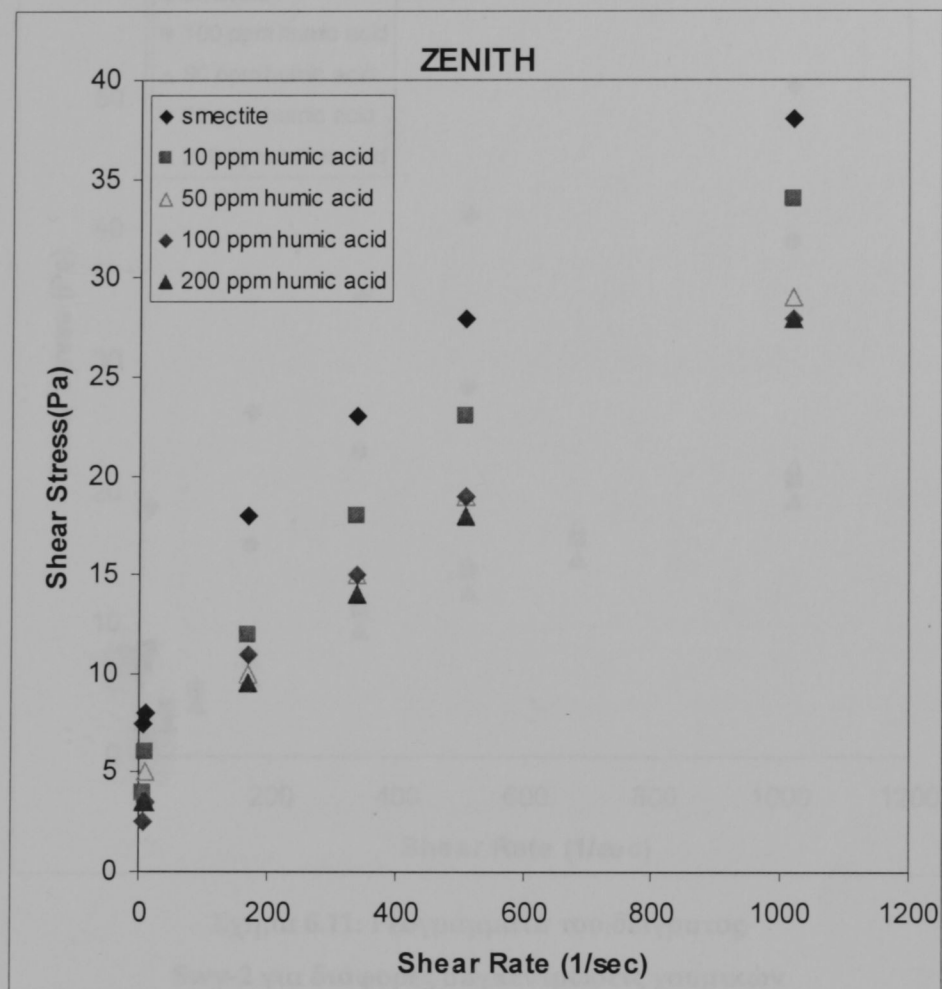
Σχήμα 6.8: Ρεογράμματα του δείγματος 4.2 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο διάγραμμα 6.8, φαίνεται ότι η επίδραση των χουμικών οξέων στις ρεολογικές ιδιότητες του δείγματος 4.2 είναι παρόμοιες με το προηγούμενο δείγμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των χουμικών που προστίθενται τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση του ιξώδους και του σημείου έναρξης ολίσθησης.



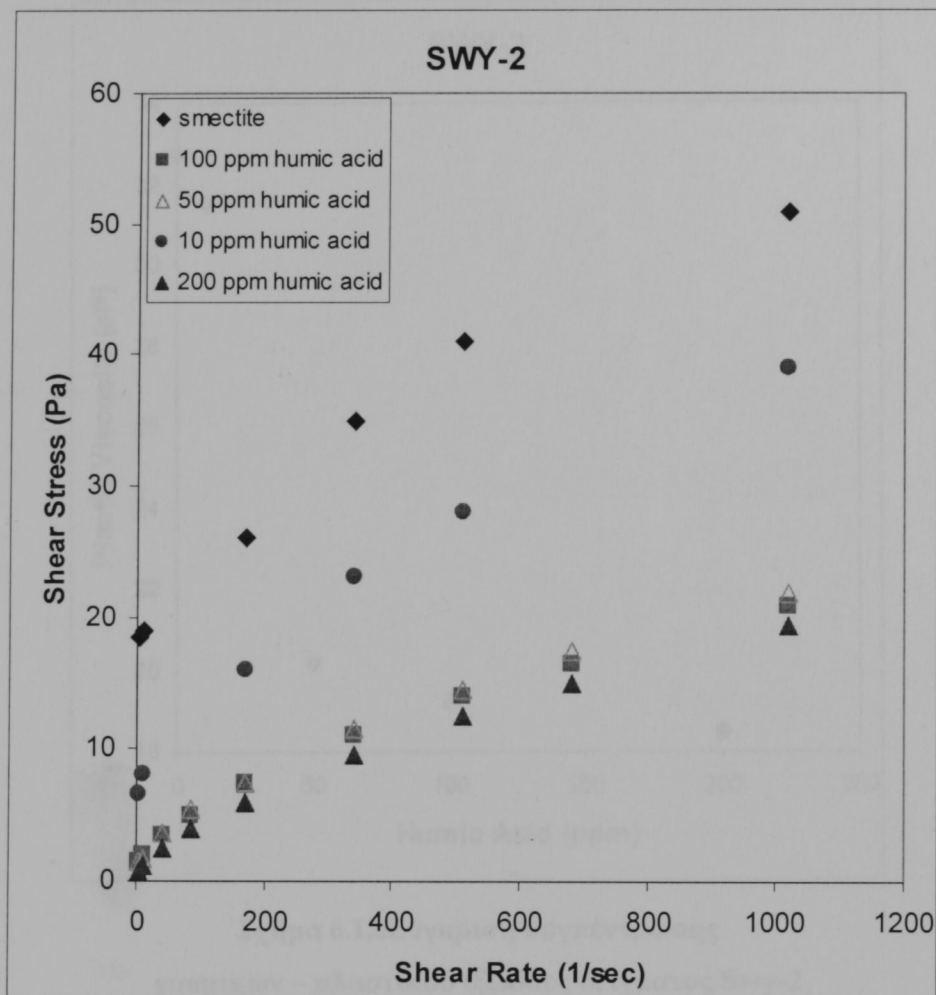
Σχήμα 6.9: Ρεογράμματα του δείγματος Texas για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Οι διαφορές σε αυτό το δείγμα με προσθήκη χουμικών είναι μεγαλύτερες, σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα. Η προσθήκη χουμικών ιδιαίτερα σε συγκέντρωση 200 ppm προκαλεί σημαντική μείωση στο ιξώδες.



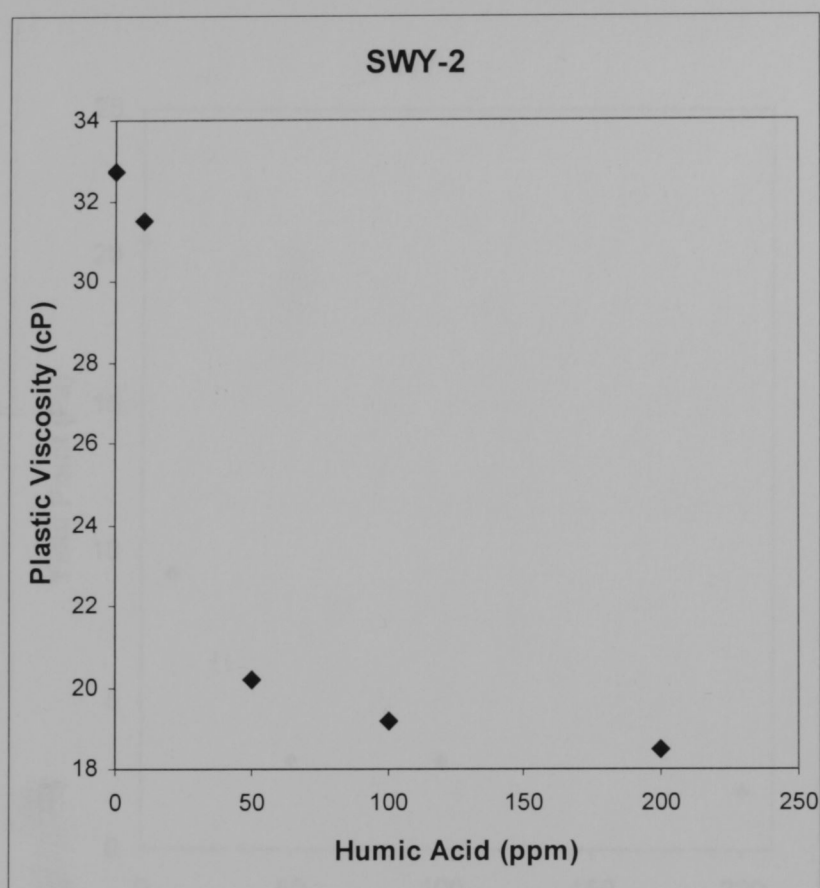
Σχήμα 6.10: Ρεογράμματα του δείγματος Zenith για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο δείγμα αυτό παρατηρείται ότι οι μεγάλες διαφορές στο πλαστικό ιξώδες αλλά και στο σημείο έναρξης ολίσθησης. Παρατηρούμε ότι ακόμα και μετά την προσθήκη χουμικών ο δείκτης παραμένει σημαντικά πάνω από τον ορίζοντα ολίσθησης με αύξηση της συγκέντρωσης των χουμικών στο διάλυμα.



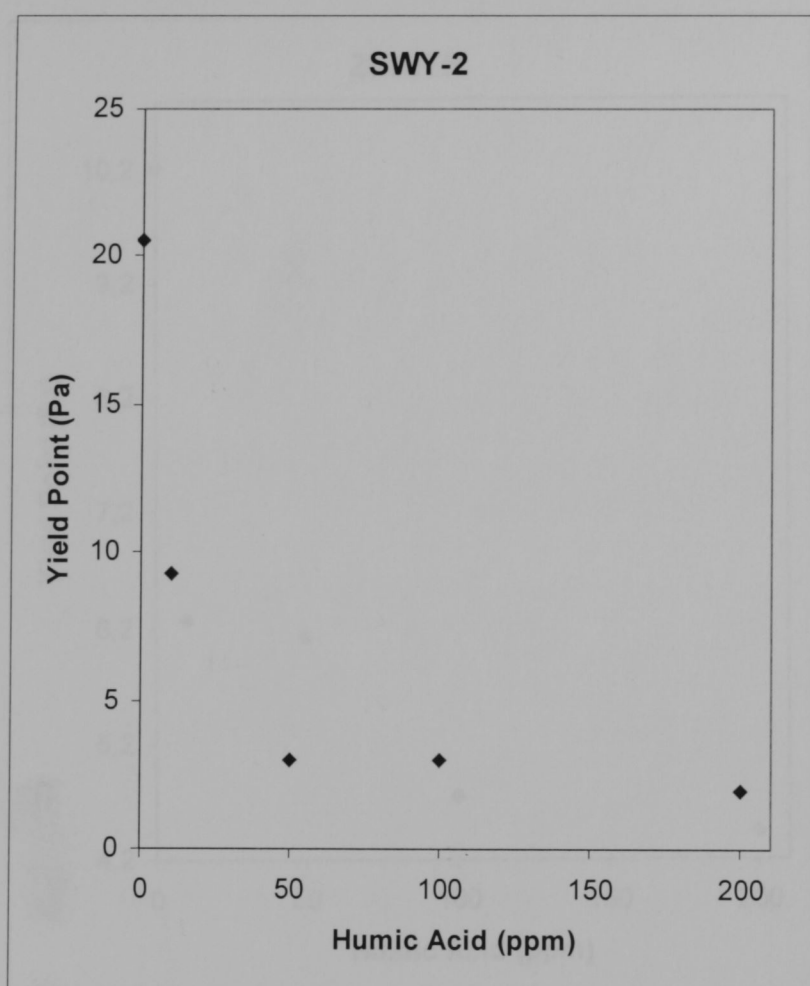
Σχήμα 6.11: Ρεογράμματα του δείγματος Swy-2 για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο δείγμα αυτό παρουσιάζονται οι πιο μεγάλες διαφορές στο πλαστικό ιξώδες αλλά και στο σημείο έναρξης ολίσθησης. Παρατηρούμε ότι ακόμα και μικρή προσθήκη χουμικών οξέων προκαλεί σημαντική μείωση στις ρεολογικές ιδιότητες. Η μείωση αυτή τείνει να εξαλειφθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις χουμικών.



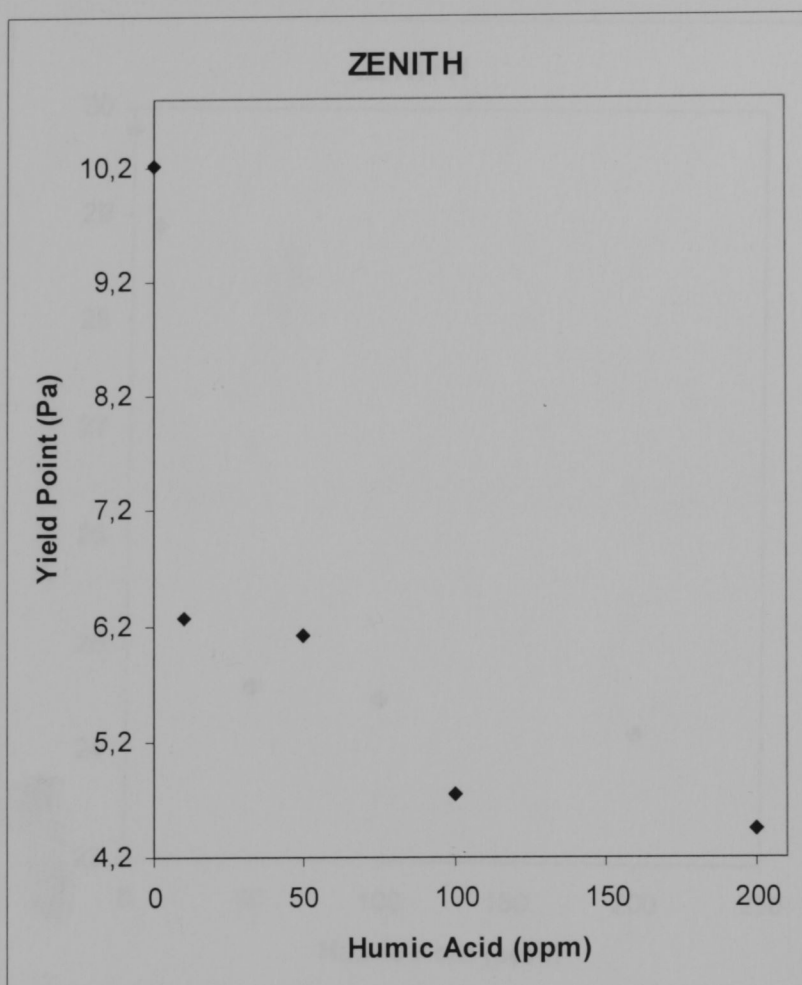
Σχήμα 6.12: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Swy-2

Στο διάγραμμα σύγκρισης πλαστικού ιξώδους και συγκέντρωσης χουμικών του δείγματος Swy-2, παρατηρούμε μία απότομη μείωση του πλαστικού ιξώδους σε συγκέντρωση 50 ppm. Πιο συγκεκριμένα, το πλαστικό ιξώδες μειώνεται κατά 13 περίπου cP σε σχέση με το πλαστικό ιξώδες του αρχικού δείγματος. Η περαιτέρω προσθήκη χουμικών δεν παίζει ρόλο στο πλαστικό ιξώδες.



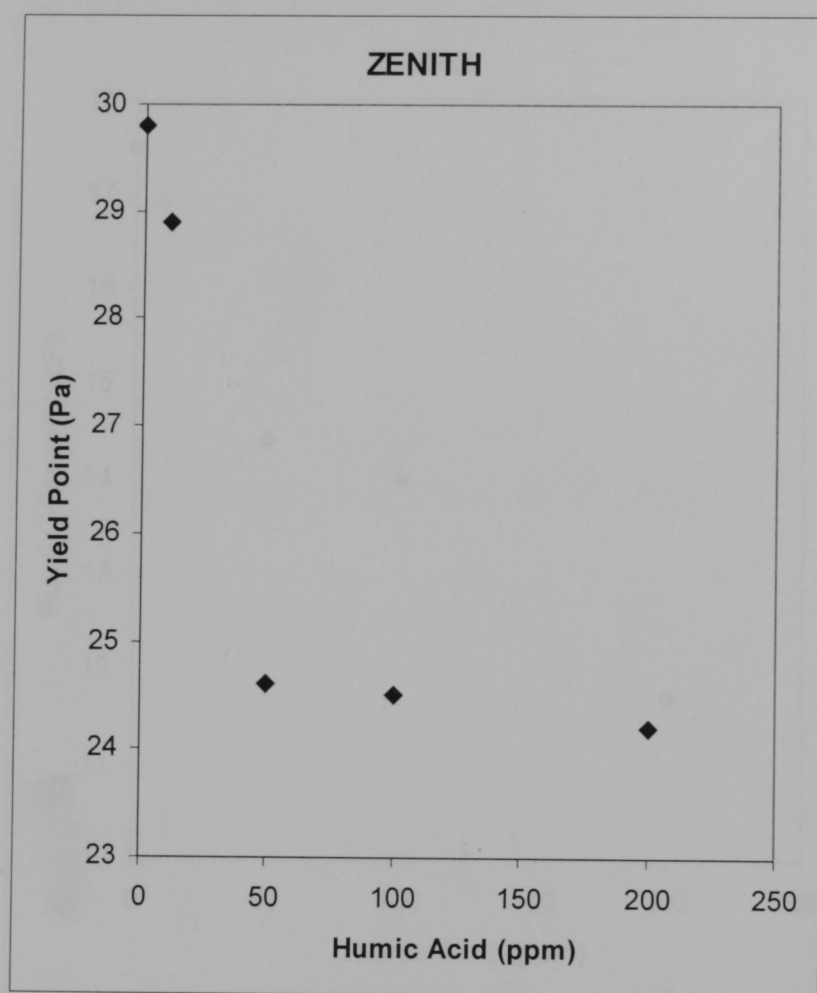
Σχήμα 6.13': Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - έναρξη σημείου ολίσθησης δείγματος Swy-2

Μείωση παρουσιάζει και η τάση διολίσθησης. Σε αντίθεση όμως με το πλαστικό ιξώδες, η μείωση αυτή είναι εμφανείς ακόμα και σε πιο μικρές συγκεντρώσεις. Παρατηρούμε ότι η τάση διολίσθησης μειώνεται στο μισό κατά την προσθήκη 10 ppm χουμικών. Κατά την προσθήκη 50 ppm χουμικών, η τάση διολίσθησης μειώνεται κατά 75 % σε σχέση με την αρχική. Παρόμοια, με το πλαστικό ιξώδες, η τάση διολίσθησης δεν επηρεάζεται από την προσθήκη χουμικών σε συγκεντρώσεις πάνω από 50 ppm.



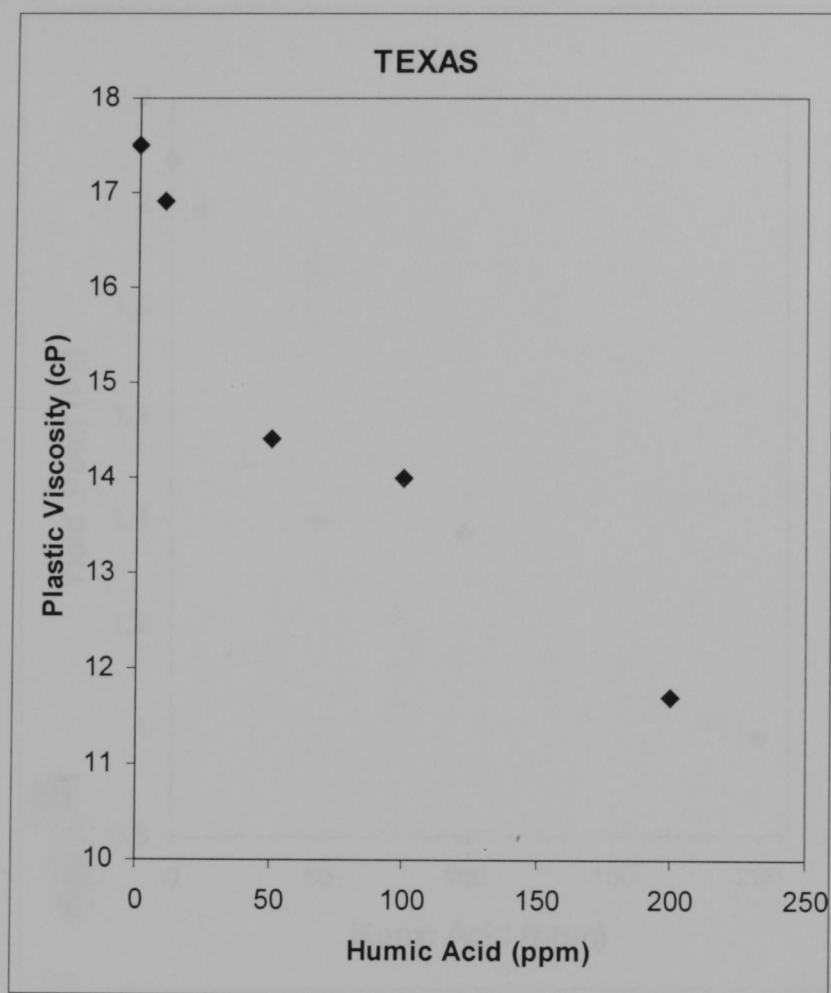
Σχήμα 6.14: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Zenith

Στο δείγμα αυτό οι διαφορές είναι μικρότερες σε σχέση με το προηγούμενο. Παρ' όλα αυτά η τάση είναι η ίδια. Σε συγκεντρώσεις χουμικών πάνω από 50 ppm, οι διαφορές είναι μηδενικές.



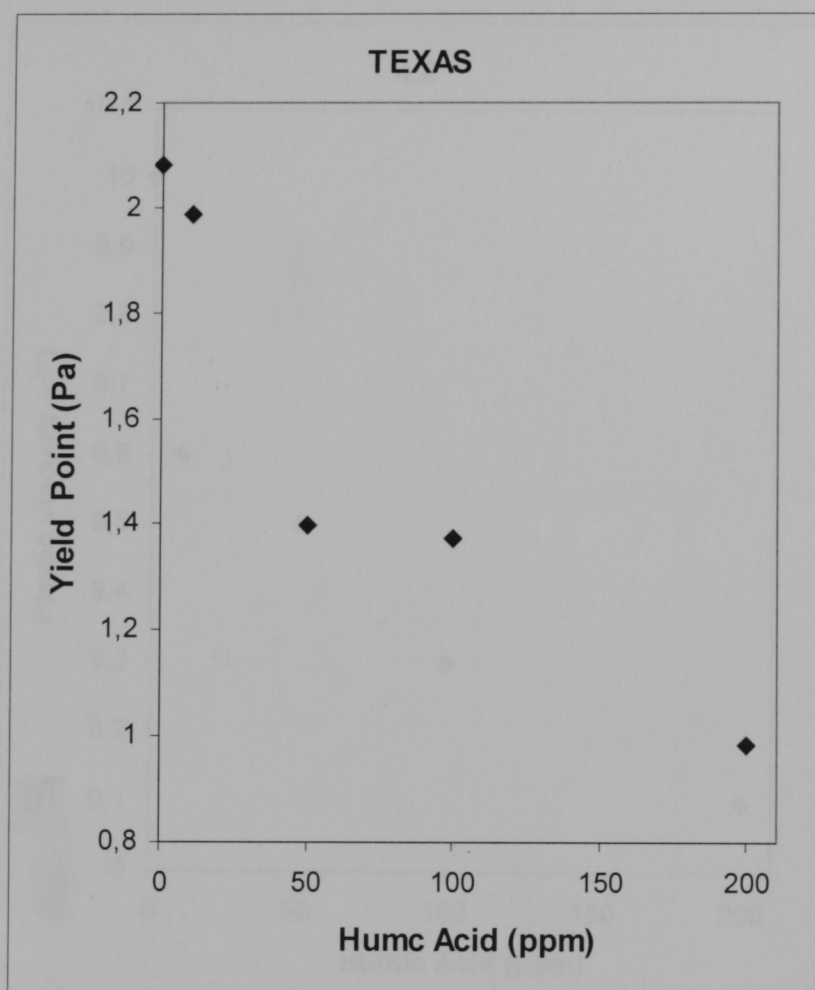
Σχήμα 6.15. Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Zenith

Όσον αφορά την τάση διολίσθησης, παρατηρούμε, ότι με την προσθήκη έστω και μικρής ποσότητας χουμικών, παρατηρείται μεγάλη μείωση στην τάση διολίσθησης. Η προσθήκη χουμικών σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και ειδικά σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 100 ppm φαίνεται ότι δεν παίζουν κανένα ρόλο στην τιμή της τάσης διολίσθησης.



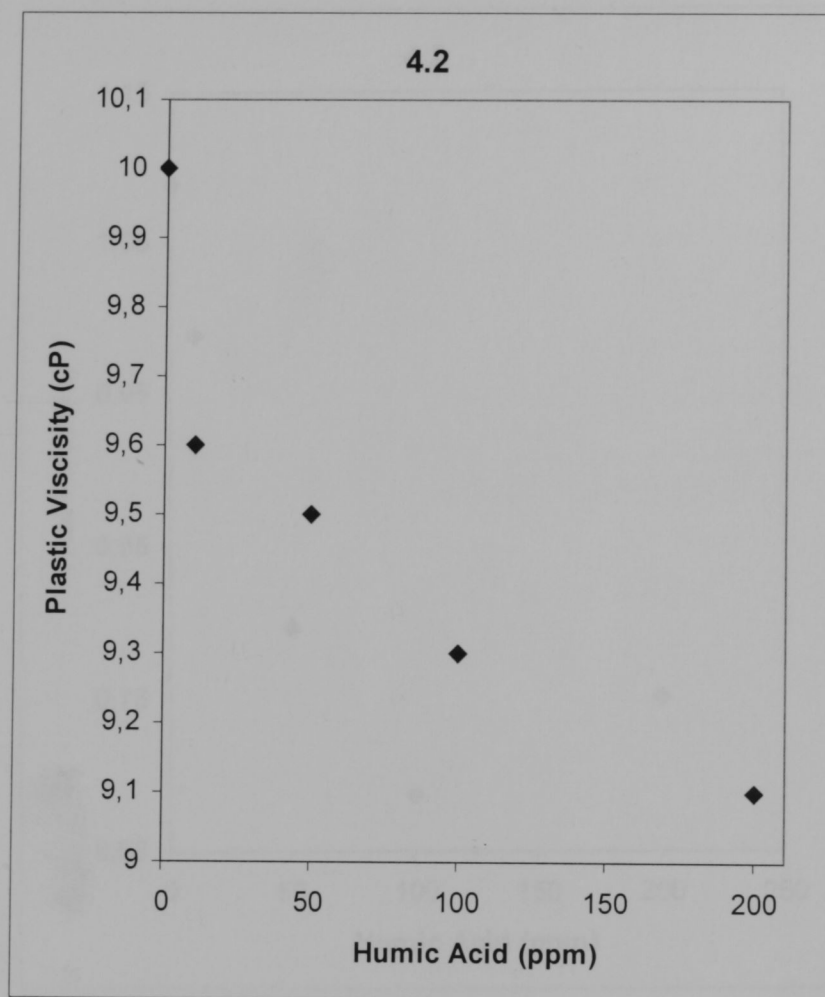
Σχήμα 6.16: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Texas

Στο δείγμα Texas, παρατηρούμε ότι η προσθήκη χουμικών σε διάφορες συγκεντρώσεις, δεν επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες. Η διαφοράς στο πλαστικό ιξώδες είναι και πάλι πιο εμφανείς σε μικρές συγκεντρώσεις χουμικών.



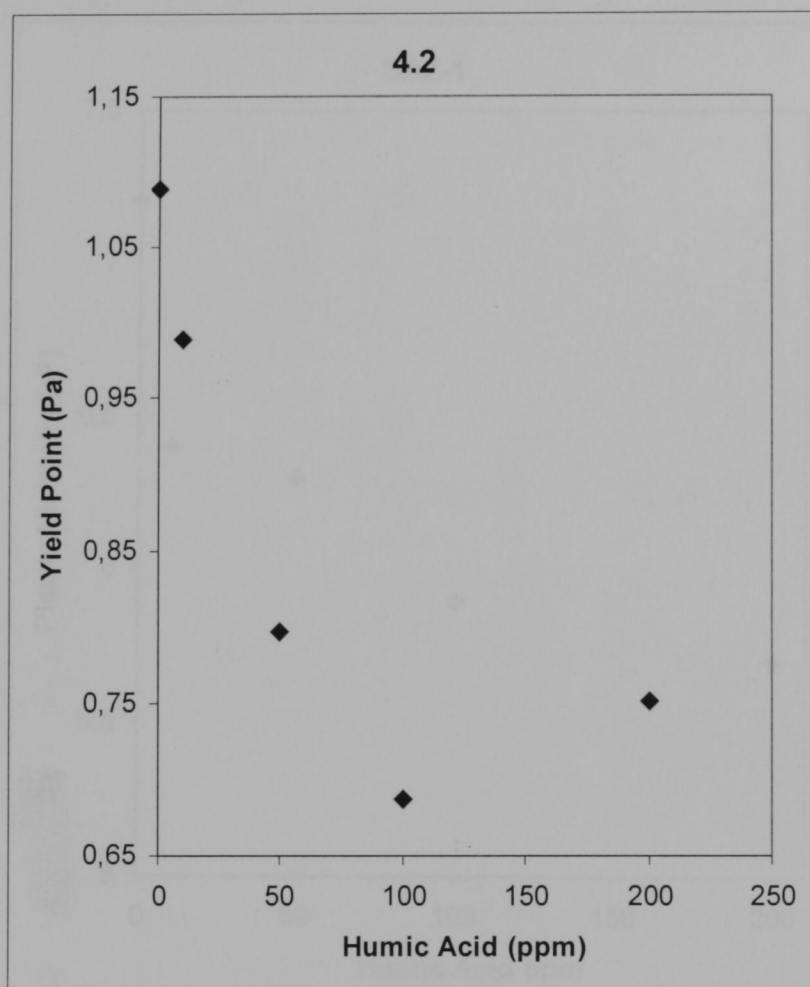
Σχήμα 6.17: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Texas

Οι διαφορές στην τάση διολίσθησης είναι πιο έντονες σε σχέση με τις διαφορές στην τάση διολίσθησης. Όπως και στα προηγούμενα δείγματα, έστω και μικρή ποσότητα προσθήκης χουμικών προκαλεί μείωση της τάσης διολίσθησης.



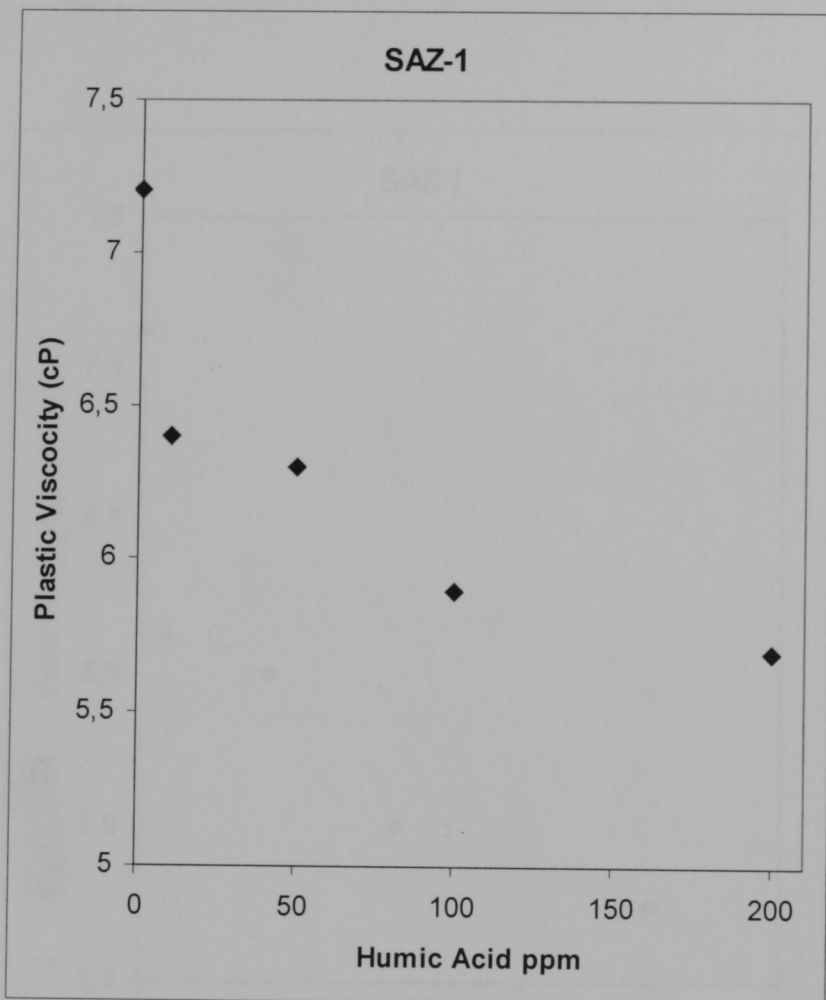
Σχήμα 6.18: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος 4.2

Στο δείγμα αυτό μείωση του πλαστικού ιξώδους είναι ελάχιστη. Η μικρή προσθήκη χουμικών μειώνει λίγο το πλαστικό ιξώδες ενώ όσο αυξάνεται η προσθήκη χουμικών, η μείωση του πλαστικού ιξώδους τείνει να εξαληφθεί.



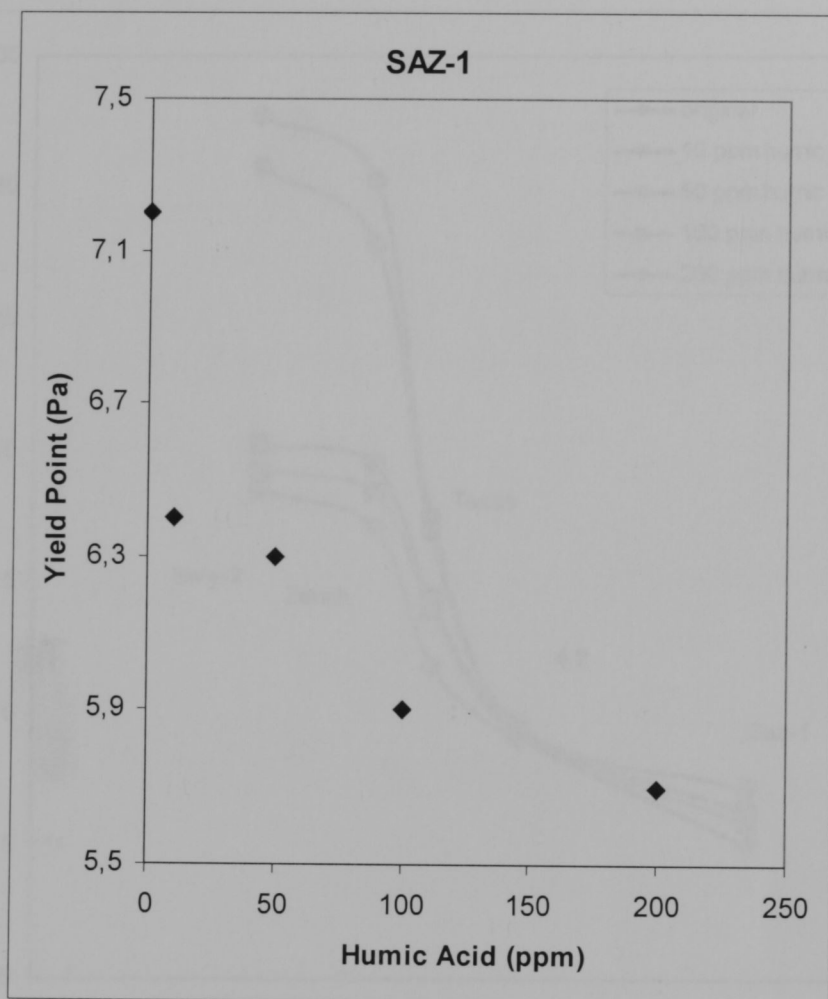
Σχήμα 6.19: Σύγκριση συγκέντρωσης
 χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος 4.2

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι και η μείωση στην τάση διολίσθησης είναι μικρή ιδιαίτερα κατά την προσθήκη χουμικών πάνω από 50 ppm η τάση διολίσθησης παραμένει σταθερή.



Σχήμα 6.20 Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - πλαστικού ιξώδους δείγματος Saz-1

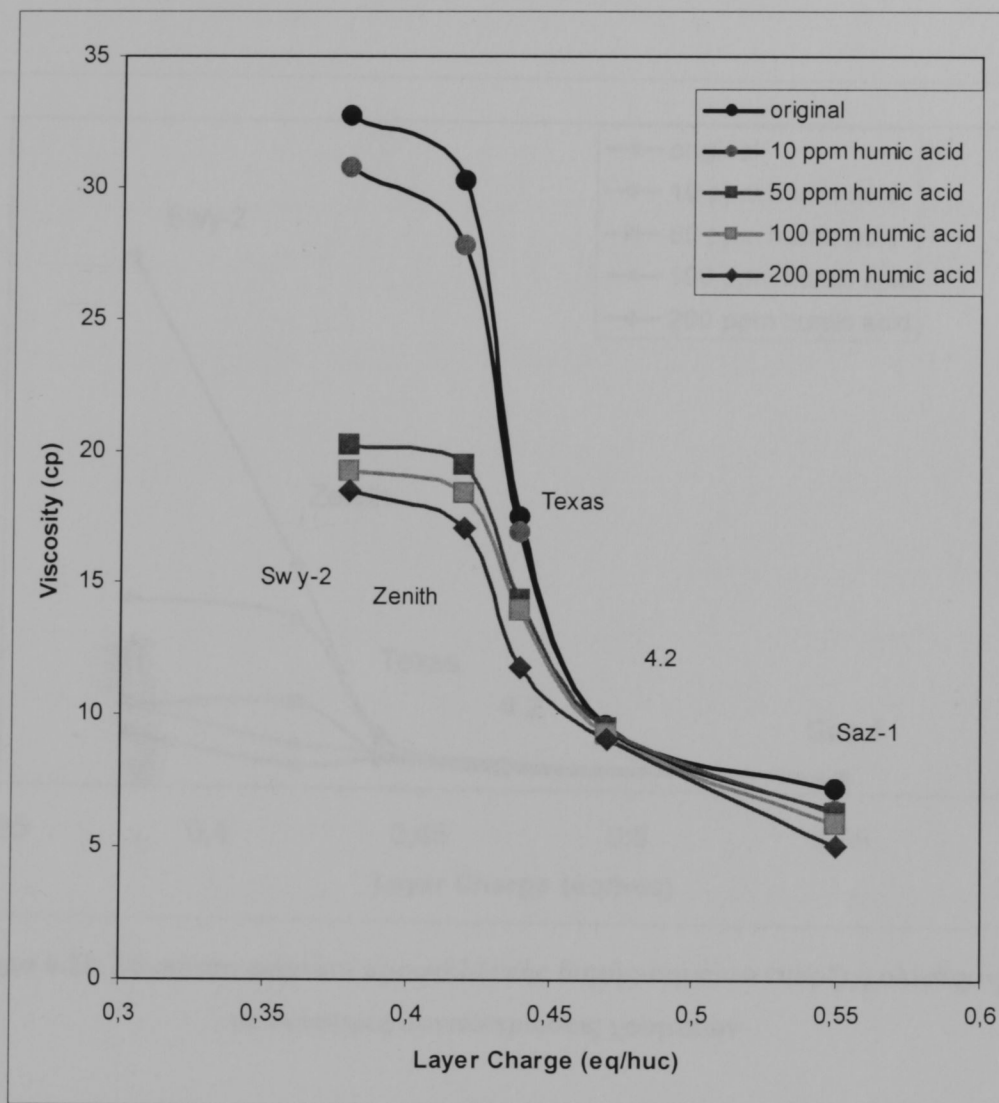
Στο δείγμα Saz-1 παρατηρούμε ότι η προσθήκη χουμικών δεν παίζει σχεδόν κανένα ρόλο. Μόνο κατά την προσθήκη 10 ppm χουμικών, παρατηρήθηκε μείωση του ιξώδους κατά μία περίπου μονάδα. Επιπλέον προσθήκη χουμικών δεν επηρέασε σχεδόν καθόλου το ιξώδες.



Σχήμα 6.21: Σύγκριση συγκέντρωσης
χουμικών - σημείου έναρξης ολίσθησης δείγματος Saz-1

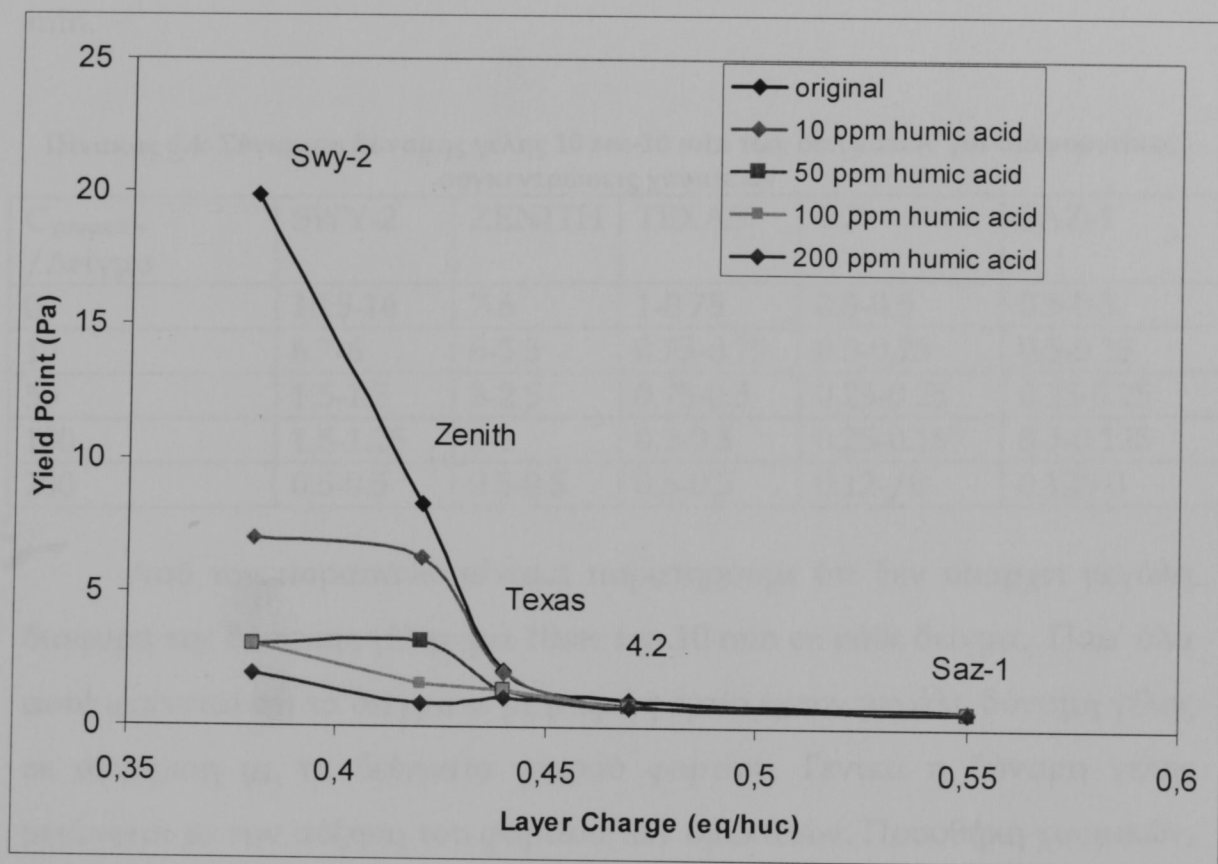
Το ίδιο συμβαίνει και στην τάση διολίσθησης. Η προσθήκη 10 ppm χουμικών μειώνει το πλαστικό ιξώδες περίπου κατά μία μονάδα ενώ η προσθήκη χουμικών πάνω από αυτήν την συγκέντρωση δεν παίζει σχεδόν κανένα ρόλο.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται συγκεντρωτικά διαγράμματα στα οποία συγκρίνεται το ιξώδες και το σημείο έναρξης ολίσθησης σε σχέση με το φορτίο κρυσταλλικής δομής, για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις χουμικών που προστίθενται στο αιώρημα.



Σχήμα 6.22: Σύγκριση φορτίου κρυσταλλικής δομής-πλαστικού ιζώδους, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο διάγραμμα 6.22 γίνεται σύγκριση του πλαστικού ιζώδους για τα δείγματα διαφόρων φορτίων κρυσταλλικής δομής με προσθήκη χουμικών σε διάφορες συγκεντρώσεις. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι όσο μικρότερο είναι το φορτίο, τόσο πιο ιζώδες είναι το ρευστό. Επίσης η χρήση χουμικών προκαλεί σημαντική μείωση του ιζώδους. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε συγκεντρώσεις χουμικών μέχρι 50 ppm. Επίσης οι διαφορές είναι πιο έντονες στους σμεκτίτες χαμηλού φορτίου.



Σχήμα 6.23: Σύγκριση φορτίου κρυσταλλικής δομής-σημείου έναρξης ολίσθησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο διάγραμμα 6.23 γίνεται σύγκριση του σημείου έναρξης ολίσθησης για τα δείγματα διαφόρων φορτίων με προσθήκη χουμικών σε διάφορες συγκεντρώσεις με το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται ότι η τάση διολίσθησης είναι μικρότερη για τα δείγματα μεγάλου φορτίου. Ομοίως παρατηρείται μείωση της τάσης διολίσθησης στα δείγματα με προσθήκη χουμικών οξέων. Η παρατηρούμενη μείωση είναι μεγαλύτερη στους σμεκτίτες με χαμηλό φορτίο. Για σμεκτίτες με φορτίο μεγαλύτερο από 0.47 eq/huc η προσθήκη χουμικών δεν επηρεάζει την τάση διολίσθησης των αιωρημάτων.

Μία άλλη ρεολογική ιδιότητα που μετρήθηκε ήταν η δύναμη γέλης για 10sec-10 min.

Πίνακας 6.4: Σύγκριση δύναμης γέλης 10 sec-10 min των δειγμάτων για διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

C _{χουμικών} /Δείγμα	SWY-2	ZENITH	TEXAS	4.2	SAZ-1
0	18.5-16	7-6	1-0.75	0.5-0.5	0.5-0.5
10	6.7-6	6-5.5	0.75-0.75	0.5-0,25	0.5-0.25
50	1.5-1.5	3-2.5	0.75-0.5	0.25-0.25	0.25-0.25
100	1.5-1.25	1-1	0.5-0.5	0.25-0.167	0.5-0.125
200	0.5-0.5	0.5-0.5	0.5-0.5	0.12-/0	0.125-0

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά της δύναμης γέλης για 10sec και 10 min σε κάθε δείγμα. Παρ’ όλα αυτά φαίνεται ότι τα δείγματα με μικρό φορτίο έχουν μεγάλη δύναμη γέλης σε σύγκριση με τα δείγματα μικρού φορτίου. Γενικά η δύναμη γέλης μειώνεται με την αύξηση του φορτίου των σμεκτιτών. Προσθήκη χουμικών, ελαττώνει τη δύναμη γέλης κυρίως στους σμεκτίτες χαμηλού φορτίου. Σε υψηλές συγκεντρώσεις χουμικών, οι διαφορές μεταξύ των διαφόρων σμεκτιτών είναι ασήμαντες.

Εκτός από το φορτίο, εξετάστηκε η επίδραση της πυκνότητας του φορτίου στις ρεολογικές ιδιότητες.

Η πυκνότητα του φορτίου (C) υπολογίζεται από τον τύπο $C = \frac{\text{φορτίο} \cdot q_e}{b \cdot a}$

Όπου a και b οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι του σμεκτίτη. Η παράμετρος b προσδιορίζεται από την ανάκλαση 060 και a η παράμετρος που υπολογίζεται

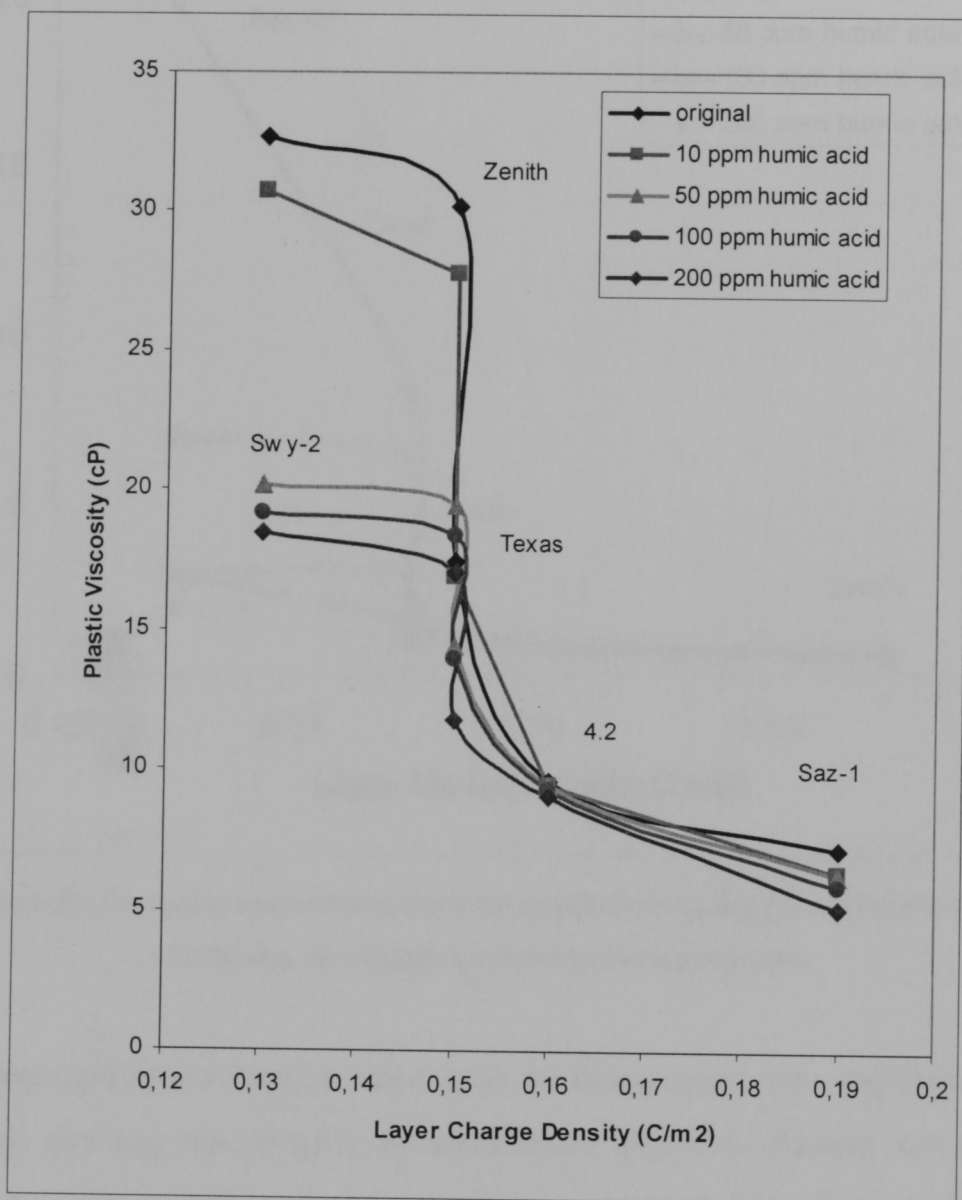
από τον τύπο $a = \frac{b}{\sqrt{3}}$

Η πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων φαίνεται στον πίνακα 6.5

Πίνακας 6.5: Πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων

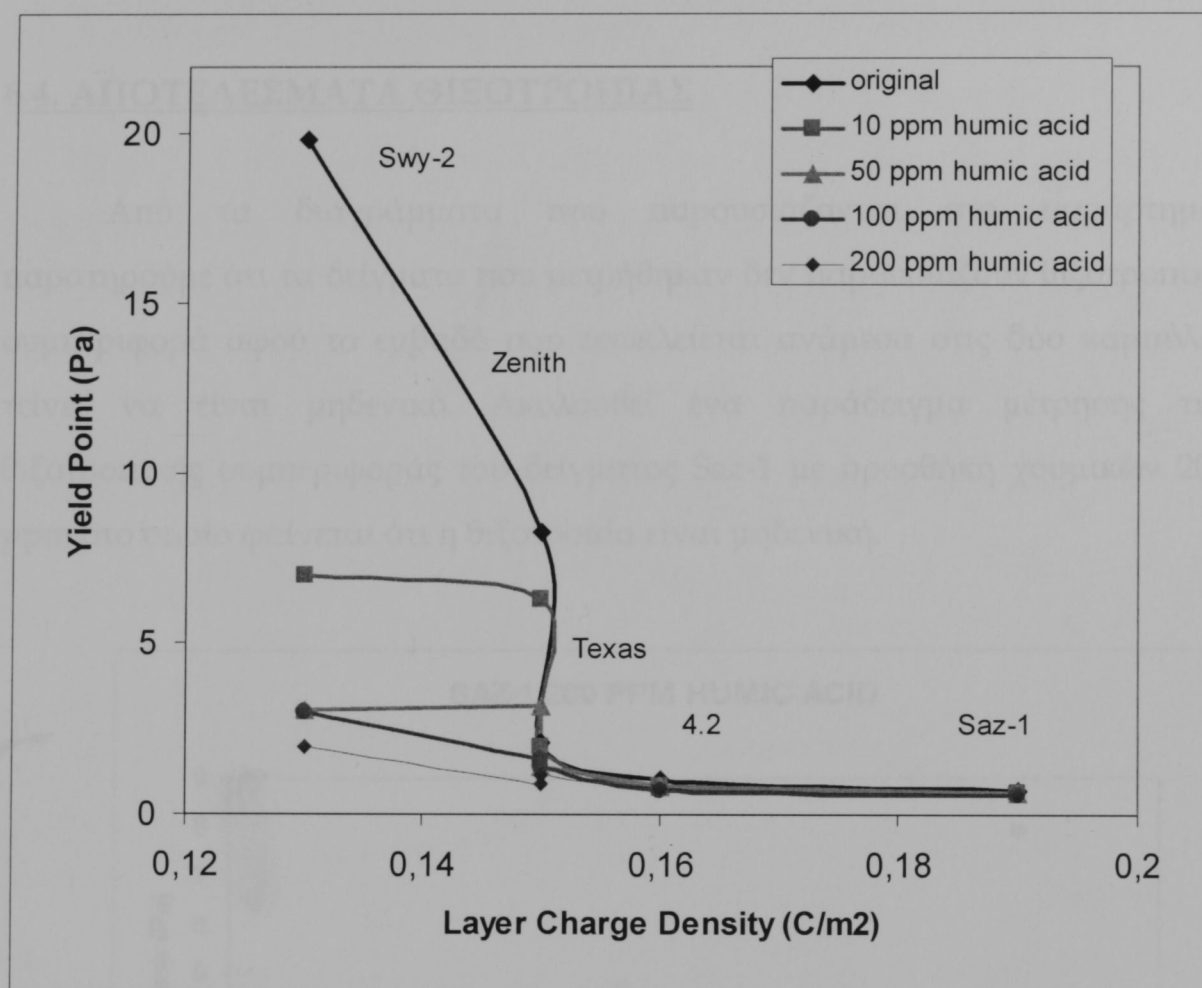
Δείγμα	ΦΚΔ (eq/huc)	Πυκνότητα φορτίου (Cb/m ²)
Swy-2	0.38	0.19
Zenith	0.42	0.16
Texas	0.44	0.15
4.2	0.47	0.15
Saz-1	0.55	0.13

Από τον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση στην πυκνότητα του φορτίου ανάλογα με το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Πιο συγκεκριμένα, η πυκνότητα του φορτίου αυξάνεται όσο μεγαλώνει το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι έντονες στα ακραία δείγματα ενώ στα δείγματα ενδιάμεσου φορτίου οι διαφορές αυτές τείνουν να εξαληφθούν.



Σχήμα 6.24: Σύγκριση πυκνότητας φορτίου κρυσταλλικής δομής-πλαστικού Ιξώδους, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Στο διάγραμμα 6.24 φαίνεται ότι το δείγμα Swy-2, το οποίο έχει μικρή πυκνότητα φορτίου παρουσιάζει μεγάλη διαφορά στο πλαστικό του ιξώδες. Στα δείγματα με ενδιάμεσο φορτίο κρυσταλλικής δομής οι διαφορές αυτές μειώνονται και είναι παρόμοια σε όλα τα δείγματα. Τέλος στο δείγμα Saz-1 όπου η πυκνότητα του φορτίου κρυσταλλικής δομής είναι μικρή οι διαφορές αυτές είναι ελάχιστες.

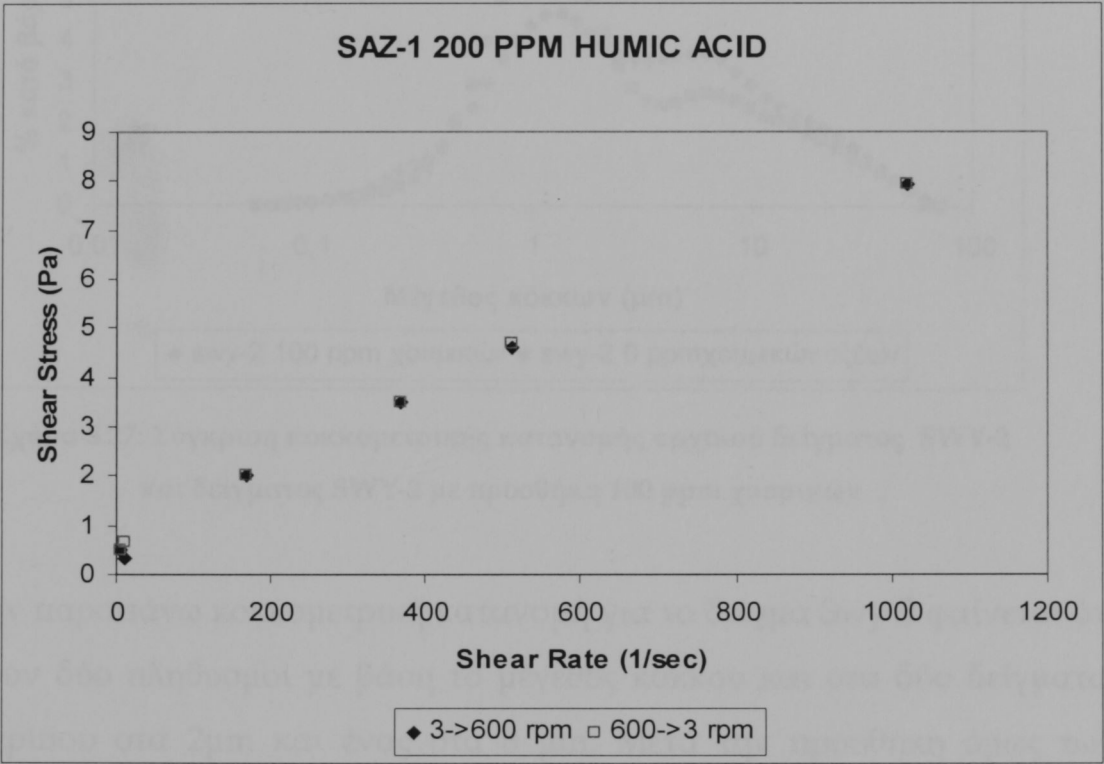


Σχήμα 6.25: Σύγκριση πυκνότητας φορτίου κρυσταλλικής δομής-σημείου έναρξης ολίσθησης, σε διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών

Όμοια συμπεράσματα λαμβάνουμε από το διάγραμμα του σημείου έναρξης ολίσθησης και της πυκνότητας κρυσταλλικού φορτίου. Ακόμα και ελάχιστη προσθήκη χουμικών οξέων προκαλεί μείωση στο σημείο έναρξης ολίσθησης. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι έντονο στα δείγματα με υψηλή πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής. Τέλος κατά την προσθήκη χουμικών σε συγκέντρωση 200 ppm η πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής φαίνεται να μην παίζει κανένα ρόλο.

6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΑΣ

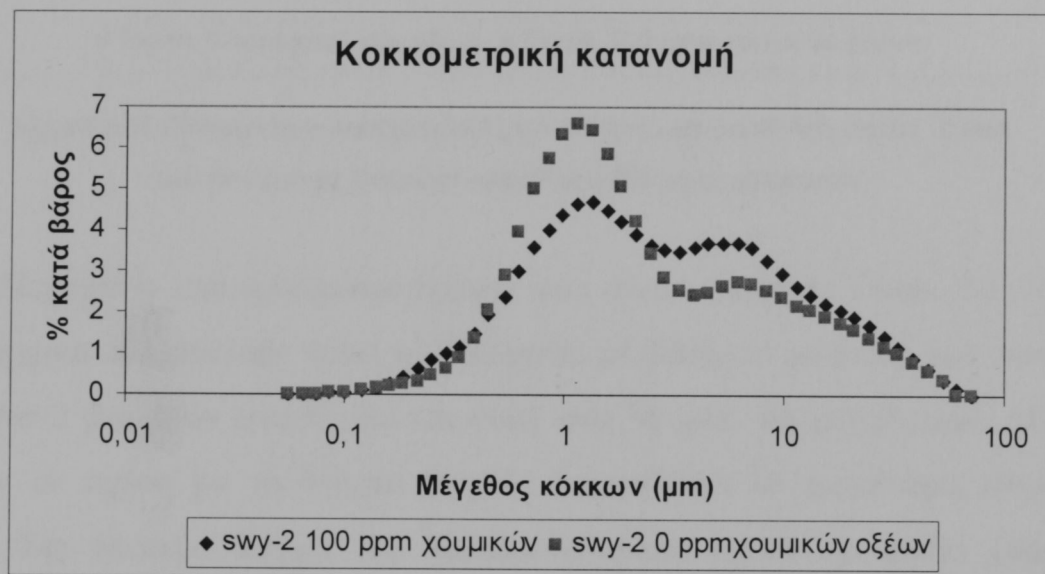
Από τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο παράρτημα, παρατηρούμε ότι τα δείγματα που μετρήθηκαν δεν παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά αφού το εμβαδό που εσωκλείεται ανάμεσα στις δύο καμπύλες τείνει να είναι μηδενικό. Ακολουθεί ένα παράδειγμα μέτρησης της θιξοτροπικής συμπεριφοράς του δείγματος Saz-1 με προσθήκη χουμικών 200 ppm στο οποίο φαίνεται ότι η θιξοτροπία είναι μηδενική.



Σχήμα 6.26: Θιξοτροπική συμπεριφορά δείγματος Saz-1 με προσθήκη 200 ppm χουμικών

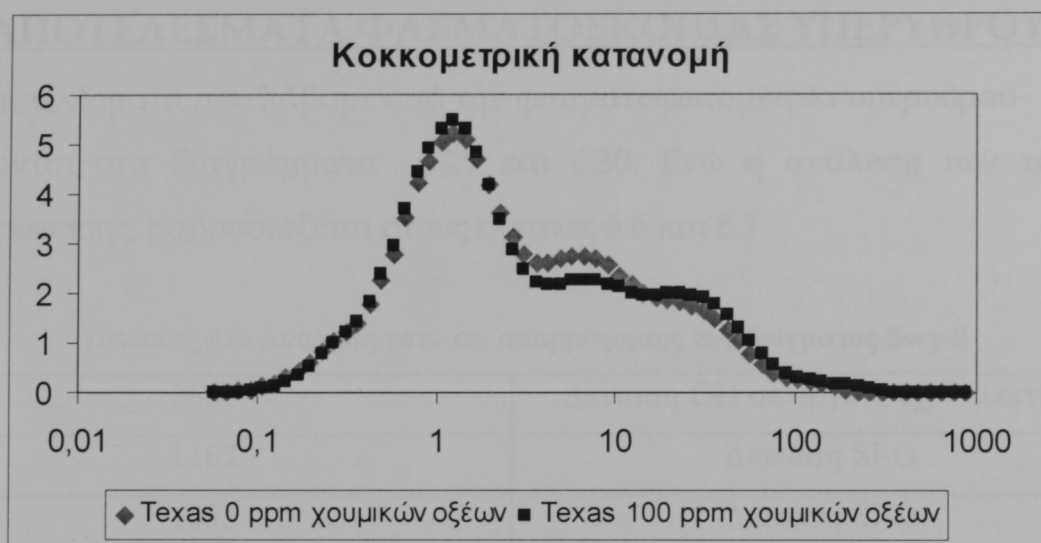
6.5. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Η κοκκομετρική κατανομή προσδιορίστηκε στον σμεκτίτη Swy-2 και τον σμεκτίτη Texas πριν και μετά από την πρόσθεση 100 ppm. Η επιλογή των δειγμάτων αυτών έγινε, γιατί όπως φάνηκε παραπάνω, παρουσίαζαν εμφανείς διαφορές στις ρεολογικές τους ιδιότητες. Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δύο δείγματα.



Σχήμα 6.27: Σύγκριση κοκκομετρικής κατανομής αρχικού δείγματος SWY-2 και δείγματος SWY-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών

Από την παραπάνω κοκκομετρική κατανομή για το δείγμα Swy-2 φαίνεται ότι υπάρχουν δύο πληθυσμοί με βάση το μέγεθος κόκκου και στα δύο δείγματα, ένας περίπου στα 2 μm και ένας στα 8 μm. Μετά την προσθήκη όμως των χουμικών έχουν μειωθεί ο πληθυσμός των κόκκων στα 2 μm και αυξήθηκε ο πληθυσμός των κόκκων στα 8 μm. Η αύξηση του πληθυσμού στα 8 μm υποδηλώνει αύξηση του βαθμού συσσωμάτωσης των σμεκτιτικών κρυστάλλων με προσθήκη χουμικών. Αυτός είναι πιθανόν και ο λόγος της μείωσης του ιξώδους



Σχήμα 6.28.: Σύγκριση κοκκομετρικής κατανομής αρχικού δείγματος Texas και δείγματος Texas με προσθήκη 100 ppm χουμικών

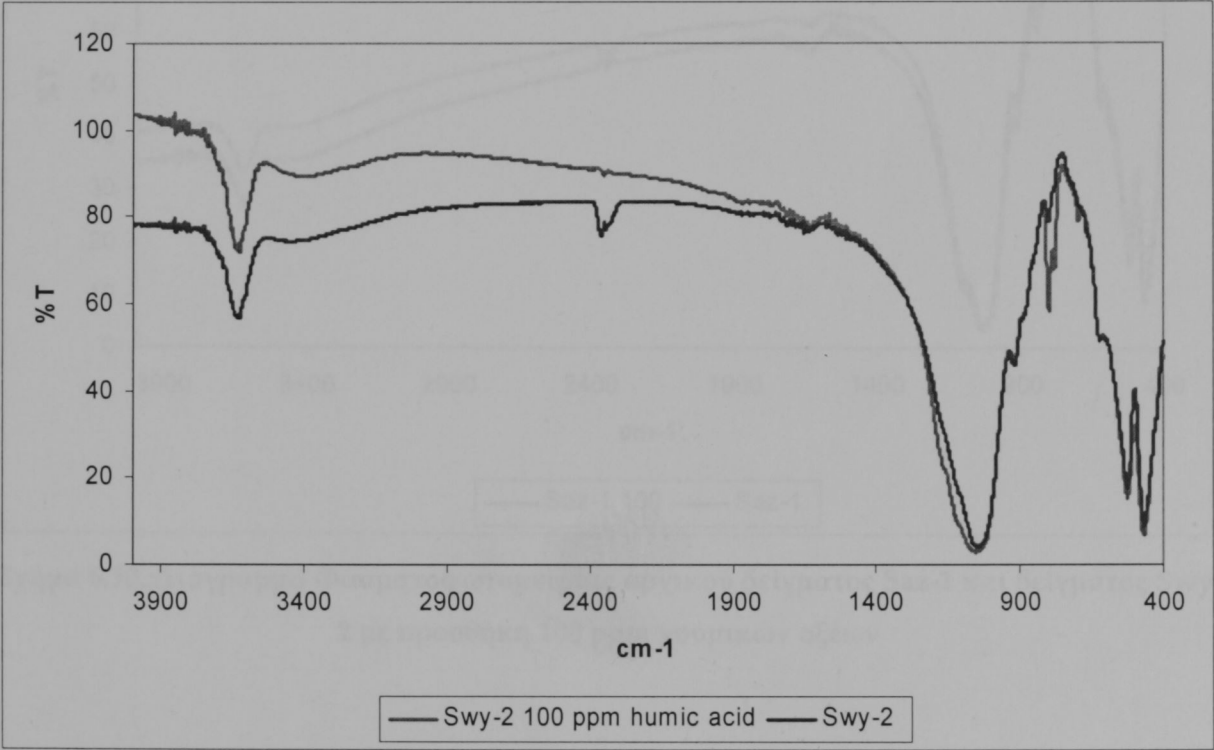
Παρόμοια αποτελέσματα έχουμε και στον σμεκτίτη Texas. Το δείγμα αυτό αρχικά παρουσίαζε τρεις πληθυσμούς με βάση το μέγεθος των κόκκων, έναν στα 2 μm έναν στα 8 μm και έναν στα 50 μm . Το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το δείγμα Swy-2, δικαιολογεί το μικρότερο πλαστικό ιξώδες. Στο δεύτερο δείγμα του Texas στο οποίο έχουν προστεθεί χουμικά, υπάρχουν πάλι τρεις κύριοι πληθυσμοί. Παρατηρώντας όμως την καμπύλη βλέπουμε ότι ο πληθυσμός στα 8 μm έχει μειωθεί ενώ έχει αυξηθεί ο πληθυσμός στα 50 μm . Η μείωση αυτή του μικρότερου μεγέθους κόκκων και η αύξηση του ποσοστού μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων είναι πάλι αποτέλεσμα συσσωμάτωσης. Η δημιουργία συσσωματωμάτων δεν είναι η ίδια με το προηγούμενο δείγμα, πράγμα που δικαιολογεί την μικρή μείωση του πλαστικού ιξώδους, σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα.

6.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Τα αποτελέσματα που λάβαμε από την φασματοφωτομετρία υπέρυθρου Φαίνονται στα διαγράμματα 6.29 και 6.30. Ενώ η ανάλυση των ταινιών απορρόφησης, παρουσιάζεται στους πίνακες 6.6 και 6.7

Πίνακας 6.6: Ανάλυση ταινιών απορρόφησης του δείγματος Swy-2

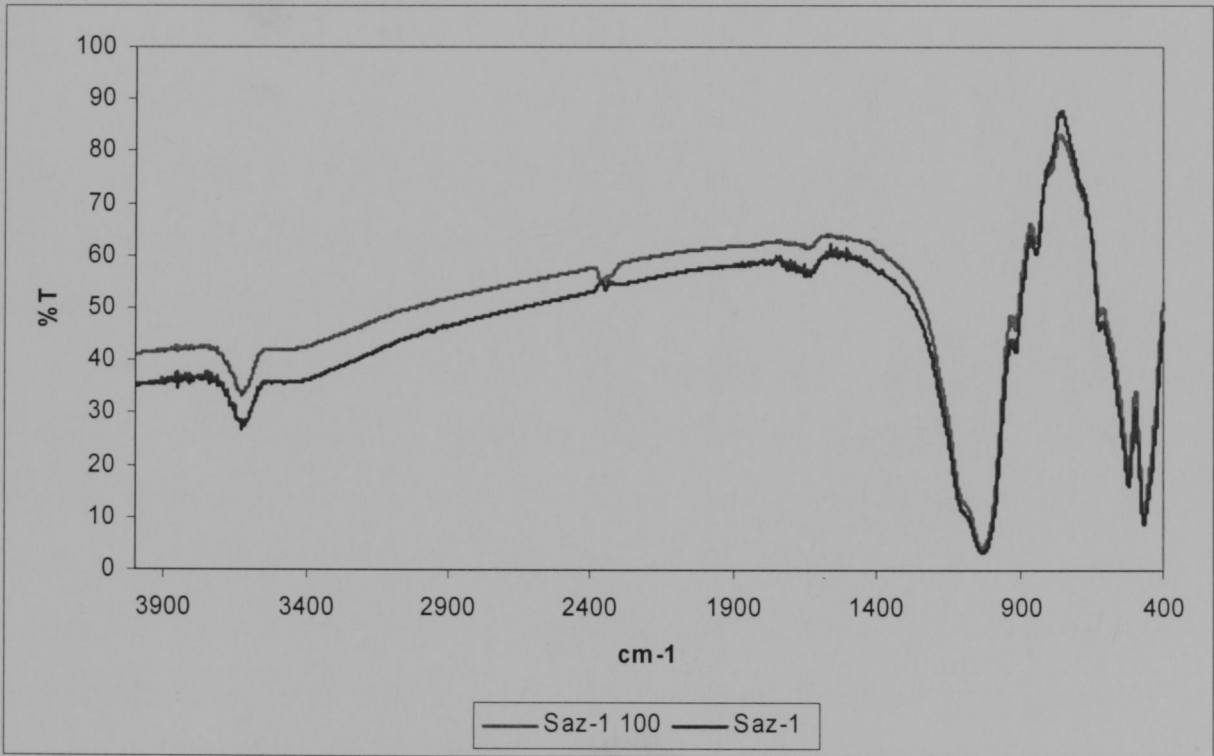
3635	Διάταση OH σε αργιλούχο σμεκτίτη
1167	Διάταση Si-O
1053	Διάταση Si-O
918	Παραμόρφωση Al-Al-OH
882	Παραμόρφωση AlFeOH
848	Παραμόρφωση AlMgOH
799	Qz
780	Qz
621	Al-σμεκτίτη
524	AlOHSi
468	SiOSi
423	SiO



Σχήμα 6.29:Διάγραμμα Φασματοφωτομετρίας αρχικού δείγματος Swy-2 και δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων

Πίνακας 6.7: Ανάλυση ταινιών απορρόφησης του δείγματος Saz-1

3622	Διάταση OH σε αργιλιούχο σμεκτίτη
1101	Διάταση Si-O
1031	Διάταση Si-O
917	Παραμόρφωση AlAlOH
843	Παραμόρφωση AlFeOH
790	Παραμόρφωση AlMgOH
623	Al-σμεκτίτης
520	Al-O-Si
466	Si-O-Si
442	Si-O παραμόρφωση



Σχήμα 6.30.:Διάγραμμα Φασματοφωτομετρίας αρχικού δείγματος Saz-1 και δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι και στα τέσσερα δείγματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τη διαφορά ότι στο δείγμα Swy-2 υπάρχουν και οι δεσμοί του χαλαζία (Bishop et al. 2002). Συγκρίνοντας και τα δύο δείγματα με και χωρίς την προσθήκη χουμικών, συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει κάποια περιοχή απορρόφησης η οποία να τα διαφοροποιεί. Από το γεγονός αυτό, καταλαβαίνουμε, ότι δεν υπάρχουν χημικοί δεσμοί μεταξύ χουμικών οξέων και σμεκτιτών, δηλαδή η προσρόφηση είναι φυσική.

Διαφοροποίηση ως προς το κρυσταλλογραφικό χαρακτήρα των δειγμάτων. Και τα πέντε δείγματα περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό ορεκίτη. Τα δείγματα Swy-1, 4, 2 και Zeeuwh έχουν λίγη θραυστική και όλα εκτός από τον Zeeuwh και τον Swy-1 έχουν και χαλαζία. Όσον το δείγμα 4,2 έχει υψηλότερο λόγο ορεκίτη.

Από τα πειράματα της προσρόφησης, δεν προκύπτει σχέση μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ποσότητας χουμικών που προσροφείται. Το πρόβλημα που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων ήταν το εμπειρικό μοντέλο του Freundlich. Το συγκεκριμένο μοντέλο θεωρείται ότι προκύπτει από τη σύσφιξη των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του δείγματος (Usselman, 1997). Επεξεργάζομενοι τα αποτελέσματα, παρατηρούμε, ότι δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου και του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης βλέπουμε ότι υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ φορτίου κρυσταλλικής δομής και κλάδους. Η σχέση αυτή είναι ιδιαίτερα αναλυτική για τάρους φορτίου 0.425-0.47 αβ/ημκ δηλαδή για τους τάρους με ενδιαφέρον φορτίο κρυσταλλικής δομής. Η προσθήκη χουμικών οξέων προκαλεί μείωση του κλάδους και της τάσης διαλυθιμότητας. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε συνέντυπιδες χουμικών μικρότερης των 50 ppm. στα δείγματα χαμηλού και ενδιαμέσου φορτίου. Μάλιστα οι εντόνότερες διαταραχές εμφανίζονται στο δείγμα Swy-2 που έχει χαμηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Τα φαινόμενα αυτά τείνουν να εξαλειφθούν στο δείγμα Swy-1 που έχει υψηλό φορτίο. Η προσθήκη 200 ppm χουμικών δεν φαίνεται να παρασκάδα διαταραχή σε σχέση με αυτήν των 100 ppm όταν αφορά το κλαστικό κλάδο. Αρνητική συσχέτιση παρατηρείται επίσης με φορτίο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετώντας διάφορες ιδιότητες των σμεκτιτών διαφορετικού φορτίου στο αρχικό δείγμα και σε δείγμα που έχουν προστεθεί διάφορες συγκεντρώσεις χουμικών συμπεραίνουμε τα εξής:

Από την περιθλασιμετρία ακτίνων -X είδαμε ότι δεν υπάρχει διαφοροποίηση ως προς τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Και τα πέντε δείγματα περιείχαν σε μεγάλο ποσοστό σμεκτίτη. Τα δείγματα Saz-1, 4.2 και Zenith είχαν λίγο Βρουκίτη και όλα εκτός από τον Zenith και τον Saz-1 είχαν και χαλαζία. Τέλος το δείγμα 4.2 είχε πιθανόν λίγο καολινίτη.

Από τα πειράματα της προσρόφησης, δεν προκύπτει σχέση, μεταξύ του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της ποσότητας χουμικών που προσροφάται. Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων ήταν το εμπειρικό μοντέλο του Freundlich. Το συγκεκριμένο μοντέλο, θεωρείται ότι προκύπτει από ετερογένεια των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του δείγματος (Drenver, 1997). Επεξεργαζόμενοι τα αποτελέσματα, παρατηρήσαμε, ότι δεν υπάρχει επίσης συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου και του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

Από τα αποτελέσματα της ρεολογίας, βλέπουμε ότι υπάρχει αρνητική συσχέτιση μεταξύ φορτίου κρυσταλλικής δομής και ιξώδους. Η σχέση αυτή είναι ιδιαίτερα αντιληπτή για εύρος φορτίου 0.425-0.47 eq/huc δηλαδή για τους σμεκτίτες με ενδιάμεσο φορτίο κρυσταλλικής δομής. Η προσθήκη χουμικών οξέων προκαλεί μείωση του ιξώδους και της τάσης διολίσθησης. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο σε συγκεντρώσεις χουμικών μικρότερες των 50 ppm, στα δείγματα χαμηλού και ενδιάμεσου φορτίου. Μάλιστα οι εντονότερες διαφορές εμφανίζονται στο δείγμα Swy-2 που έχει χαμηλό φορτίο κρυσταλλικής δομής. Τα φαινόμενα αυτά τείνουν να εξαλειφθούν στο δείγμα Saz-1 που έχει υψηλό φορτίο. Η προσθήκη 200 ppm χουμικών, δεν φαίνεται να παρουσιάζει διαφορές σε σχέση με αυτήν των 100 ppm όσον αφορά το πλαστικό ιξώδες. Αρνητική συσχέτιση, παρουσιάζει επίσης το φορτίο

κρυσταλλικής δομής, σε σχέση με την τάση διολίσθησης. Και σε αυτήν την περίπτωση η προσθήκη ελάχιστης ποσότητας χουμικών μπορεί να επηρεάσει την δομή που σχηματίζει ο σμεκτίτης. Οι διαφορές στο σημείο έναρξης ολίσθησης φαίνονται στο δείγμα Swy-2. Για σμεκτίτες με φορτίο μεγαλύτερο του 0.47 eq/huc η προσθήκη χουμικών, δεν επηρεάζει την τάση διολίσθησης των αιωρημάτων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε μεγάλες ποσότητες προσθήκης χουμικών, το φορτίο δεν επηρεάζει καθόλου, το σημείο έναρξης ολίσθησης. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από την σύγκριση των ρεολογικών ιδιοτήτων με την πυκνότητα φορτίου κρυσταλλικής δομής, η οποία είναι με τη σειρά του ανάλογο με το κρυσταλλικό φορτίο.

Από τις κοκκομετρικές κατανομές των δειγμάτων Swy-2 και Texas παρατηρήσαμε τα εξής: Στο δείγμα χαμηλού φορτίου, Swy-2, υπήρχαν δύο κύριοι πληθυσμοί με βάση το μέγεθος των κόκκων ένας στα 2 και ένας στα 8 μm . Με την προσθήκη των χουμικών σε συγκέντρωση 100 ppm, μειώθηκε ο πληθυσμός των 2 μm και αυξήθηκε των 8 μm , πράγμα που υποδηλώνει ότι αυξήθηκε ο βαθμός συσσωμάτωσης των σμεκτιτικών κρυστάλλων με προσθήκη χουμικών οξέων. Έτσι πιθανόν να δικαιολογείται και η μείωση του ιξώδους, των αιωρημάτων. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε εδάφη. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη χουμικών σε εδάφη, οδηγεί σε συσσωμάτωση (agglomeration) των αργιλικών συστατικών τους. Στο δεύτερο δείγμα, Texas, έχουμε παρόμοια αποτελέσματα. Υπάρχουν τρεις πληθυσμοί με βάση το μέγεθος των κόκκων, ένας στα 2 μm ένας στα 8 και ένας μικρότερος στα 50 μm . Το γεγονός ότι στο αρχικό δείγμα έχουμε μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων δικαιολογεί το μικρότερο πλαστικό ιξώδες του Texas σε σχέση με το Swy-2. Παρατηρώντας τώρα την κοκκομετρική καμπύλη με την προσθήκη χουμικών, βλέπουμε, ότι ο πληθυσμός στα 8 μm μειώνεται ελάχιστα και αυξάνεται ο πληθυσμός των κόκκων στα 50 μm . Η μικρή αυτή μείωση είναι αποτέλεσμα δημιουργίας συσσωματωμάτων όπως και στο προηγούμενο δείγμα. Η μικρή αύξηση στους κόκκους που συσσωματώνονται σε σχέση με το δείγμα Swy-2 φαίνεται και από το ότι οι διαφορές στο ιξώδες κατά την προσθήκη χουμικών στο αιώρημα παρουσιάζουν πιο μικρές διαφορές. Η δημιουργία

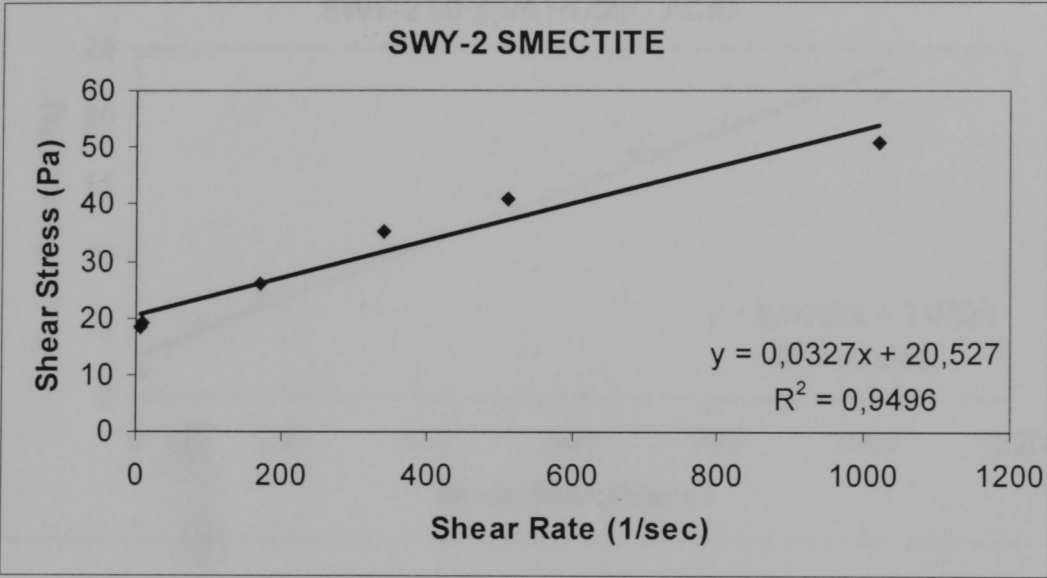
συσσωματωμάτων με προσθήκη χουμικών πιθανόν να οφείλεται στην συρρίκνωση της διαχεόμενης διπλής στοιβάδας (diffuse double layer) των σμεκτιτικών κρυστάλλων. Δηλαδή τα χουμικά πιθανώς διαδραματίζουν παρόμοιο ρόλο με αυτόν των ηλεκτρολυτών, στα σμεκτιτικά αιωρήματα.

Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου παρατηρήσαμε ότι οι ταινίες απορρόφησης των δύο δειγμάτων που εξετάστηκαν, δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά μετά από την πρόσθεση χουμικών. Αυτό σημαίνει ότι δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ των χουμικών οξέων και των σμεκτιτών. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μας οδήγησε στο συμπέρασμα λοιπόν ότι η προσρόφηση των χουμικών οξέων στους σμεκτίτες ήταν φυσική.

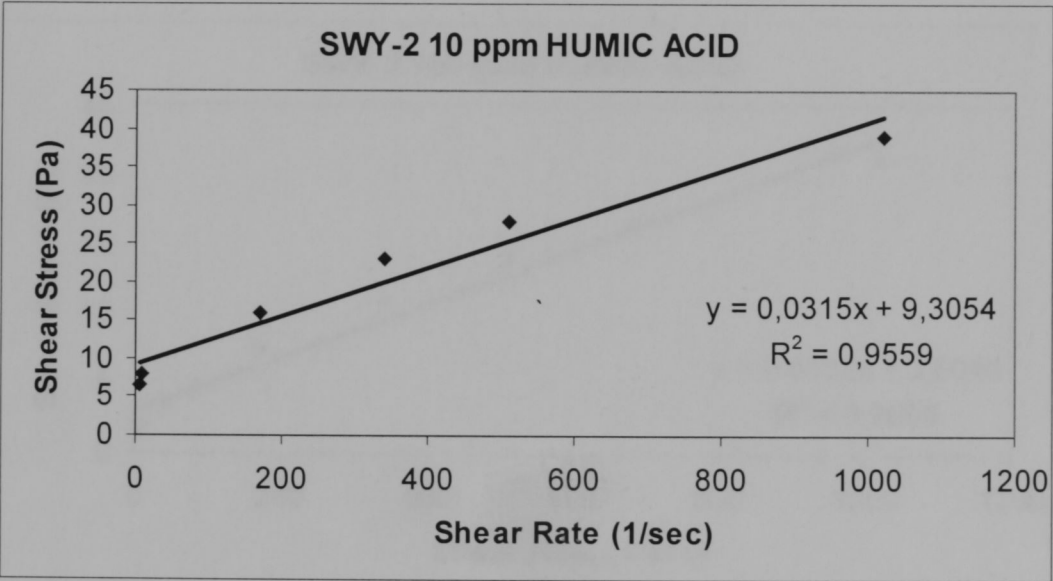
Τα παραπάνω συμπεράσματα συνεισφέρουν στη επεξήγηση των καλών ρεολογικών ιδιοτήτων που επιδεικνύουν οι μπεντονίτες μετά από την πρόσθεση λιγνιτών. Αν και δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με εργασίες στις οποίες έχει προστεθεί λιγνίτης (Kelessidis, 2007 A, Γ) γιατί αφενός μεν ο λιγνίτης είναι ένα σύνθετο υλικό αφετέρου δε δεν γνωρίζουμε την ακριβή ποσότητα των χουμικών που υπήρχαν σε αυτόν καταλαβαίνουμε την σπουδαιότητα των χουμικών, κατά την προσθήκη τους, στα αιωρήματα των σμεκτιτών.

Η σπουδαιότητα λοιπόν των χουμικών στις ρεολογικές ιδιότητες σμεκτιτών με διαφορετικό φορτίο κρυσταλλικής δομής, οδηγεί στην μελέτη περισσότερων σμεκτιτών ενδιάμεσου φορτίου για να δούμε αν η τάση που ακολουθούν πλησιάζει αυτή των σμεκτιτών υψηλού φορτίου ή την τάση των σμεκτιτών χαμηλού φορτίου. Επίσης ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της δομής των αιωρημάτων μέσω της διπλοθλαστικότητάς τους, όταν προσπέσει σε αυτά πολωμένο φως (Michot et al. 2004). Τέλος προτείνεται η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των φουλβικών οξέων τα οποία έχουν παρόμοια χημική σύσταση και γένεση με τα χουμικά οξέα. Η συνδυαστική μελέτη επίδρασης χουμικών και φουλβικών οξέων στις ρεολογικές ιδιότητες σμεκτιτών, θα βοηθήσει στην κατανόηση της ρεολογικής συμπεριφοράς μπεντονιτών μετά την προσθήκη λιγνίτη .

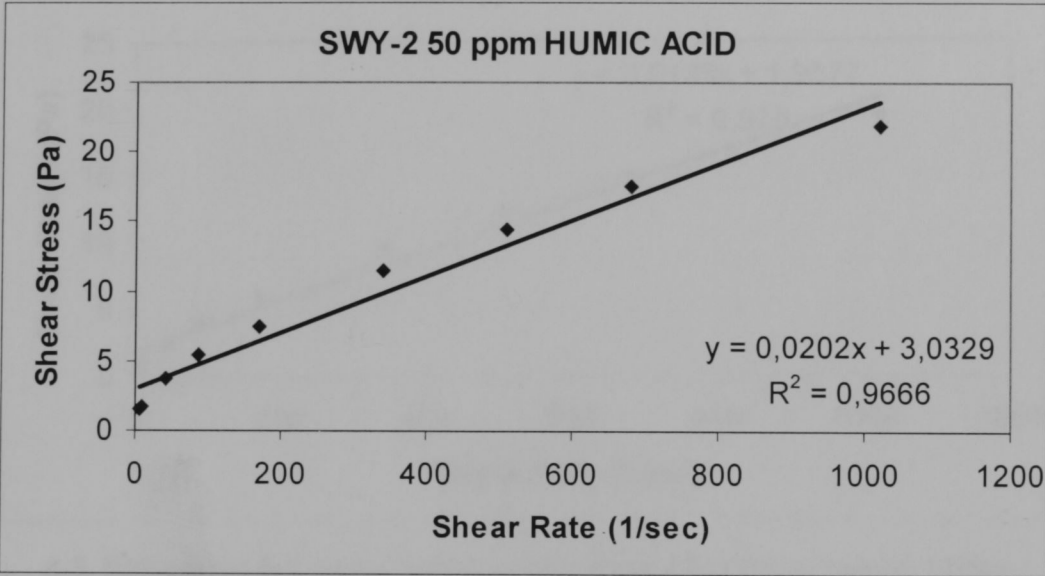
**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ**



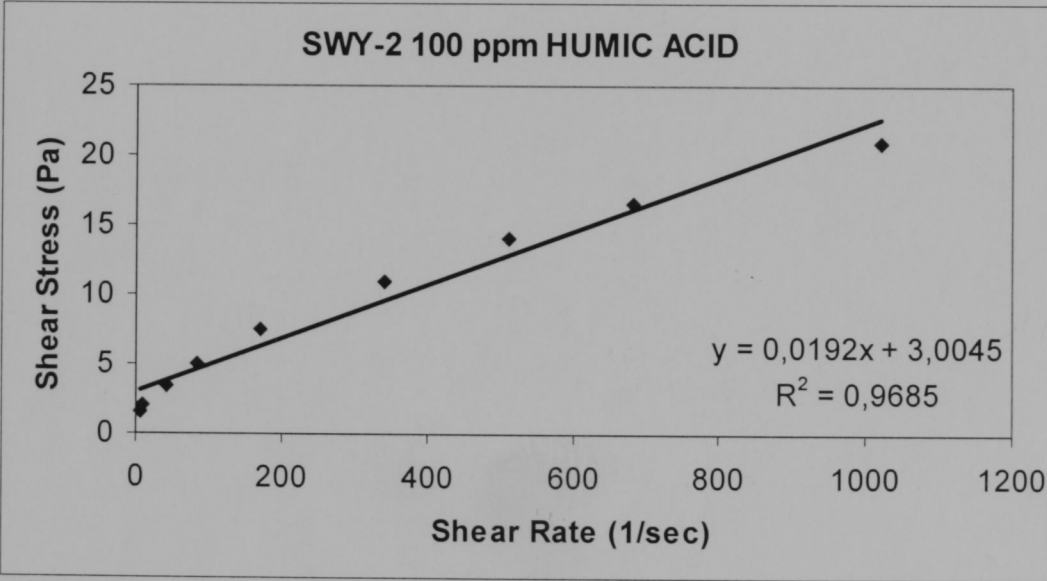
Α.1. Ρεόγραμμα δείγματος Swy-2



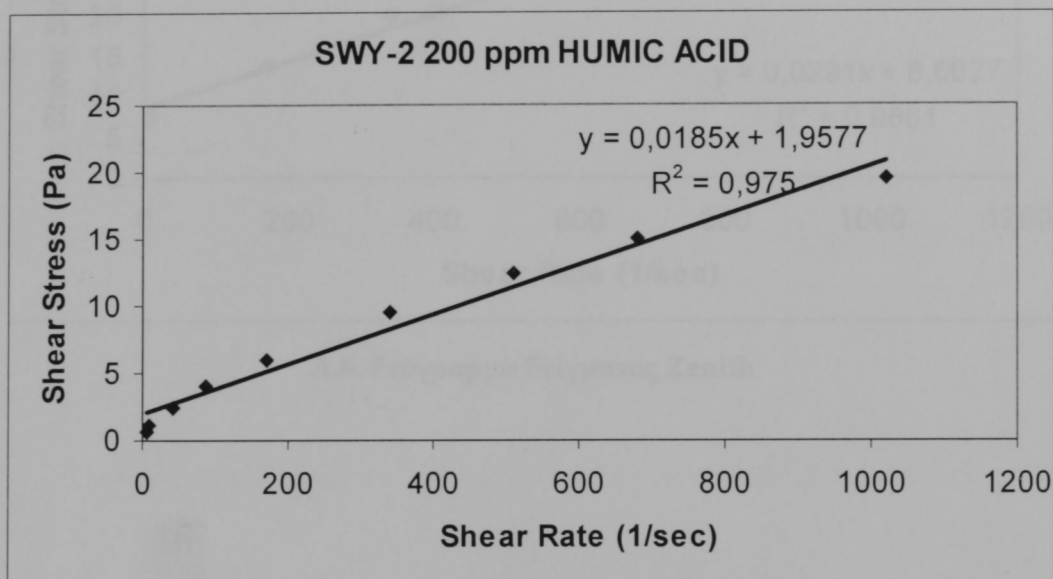
Α.2. Ρεόγραμμα δείγματος Swy-2 με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



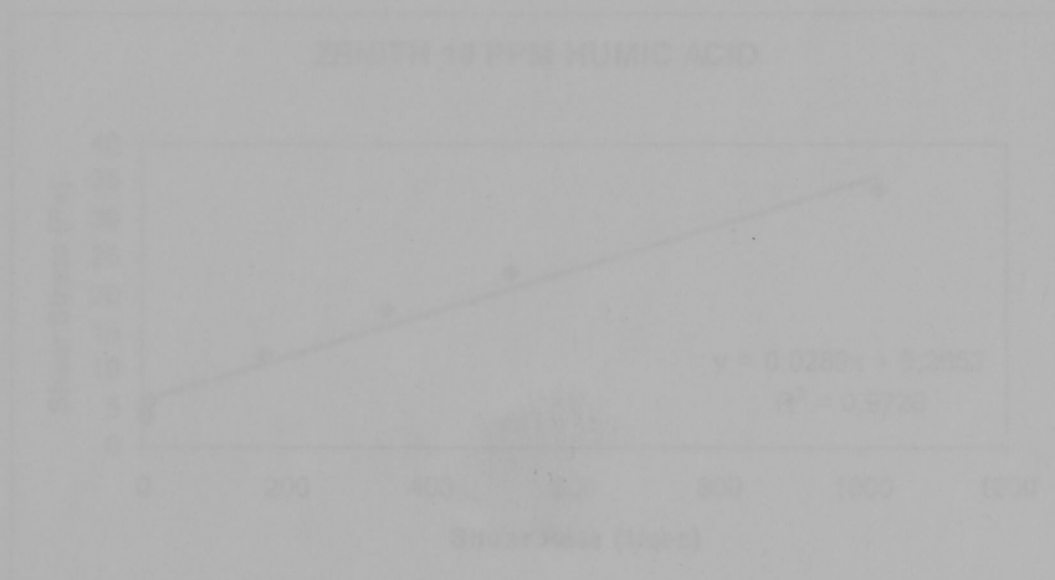
Α.3. Ρεόγραμμα δείγματος Swy-2 με προσθήκη 50 ppm χουμικών οξέων



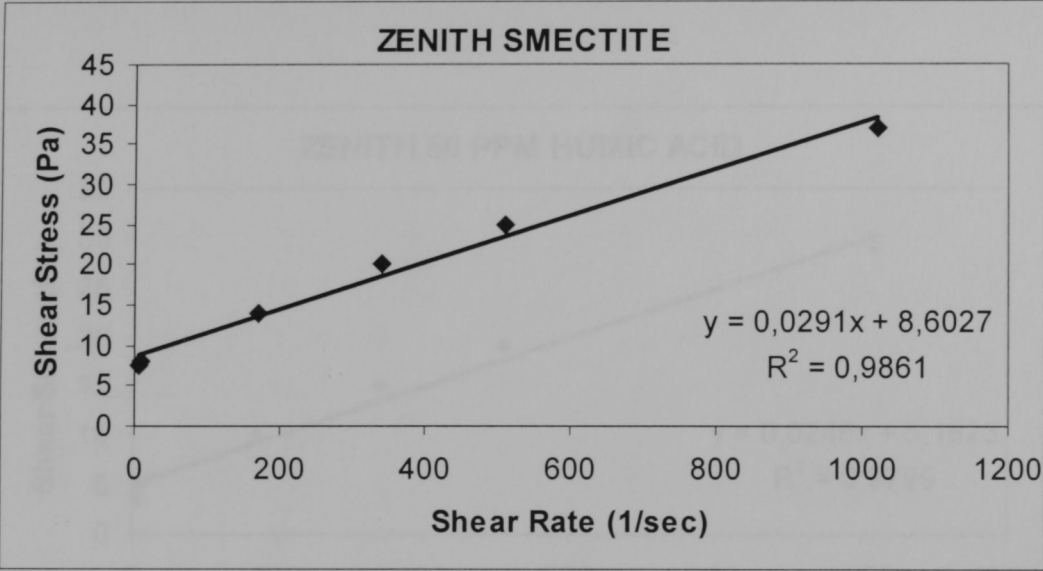
Α.4. Ρεόγραμμα δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων



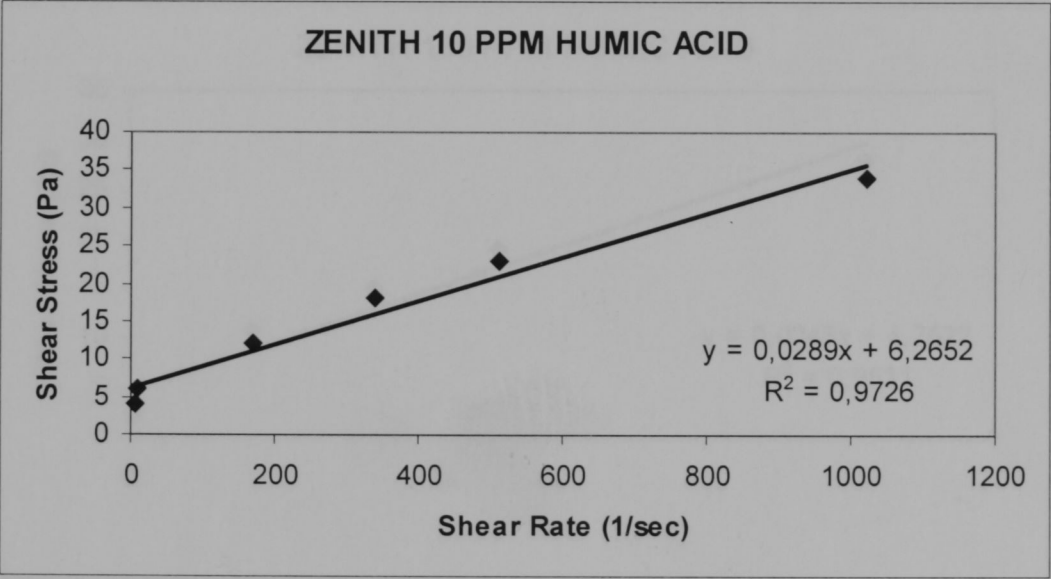
Α.5. Ρεόγραμμα δείγματος Swy-2 με προσθήκη 200 ppm χουμικών οξέων



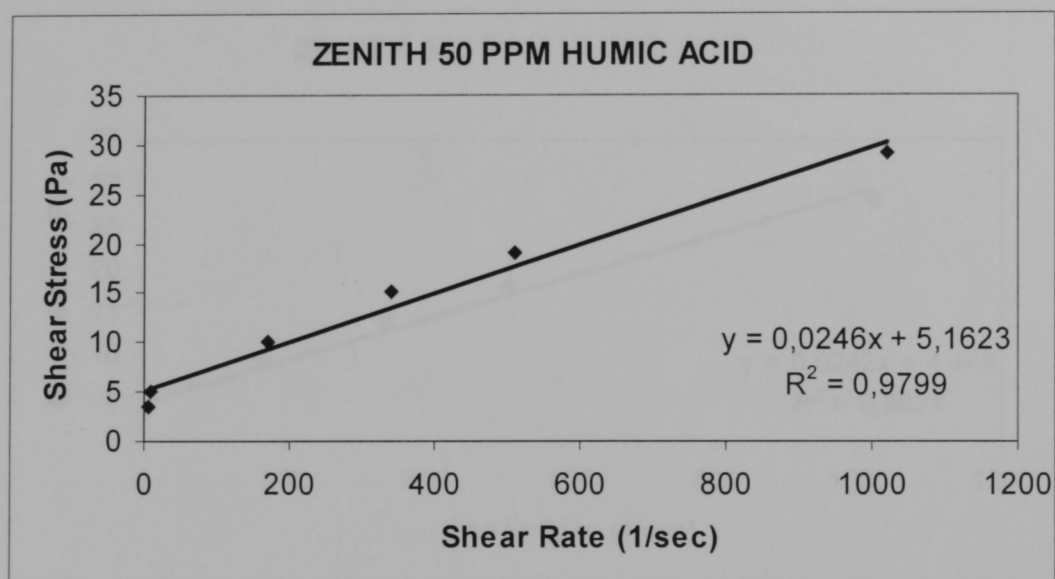
Α.6. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



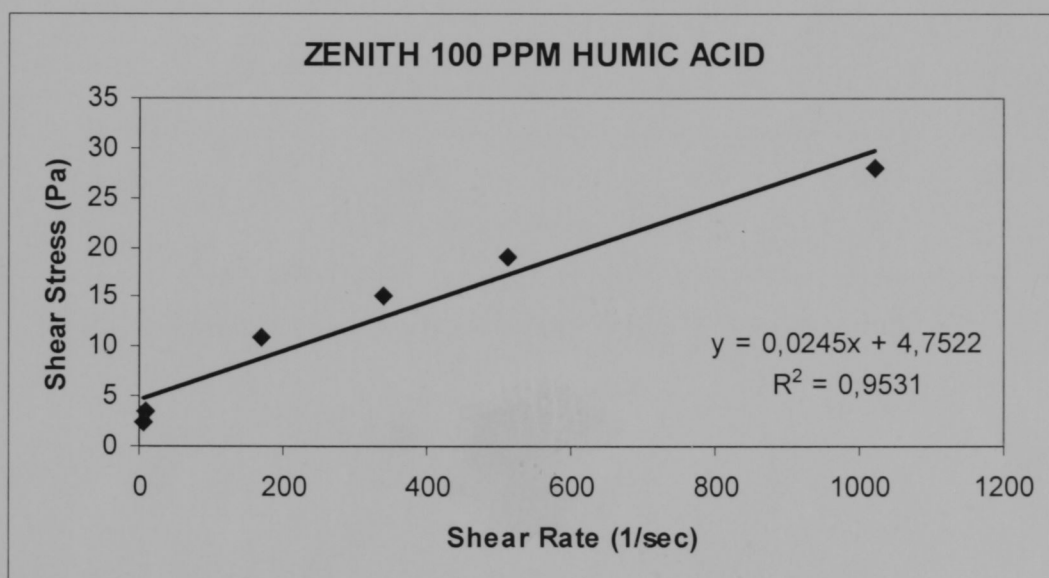
A.6. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith



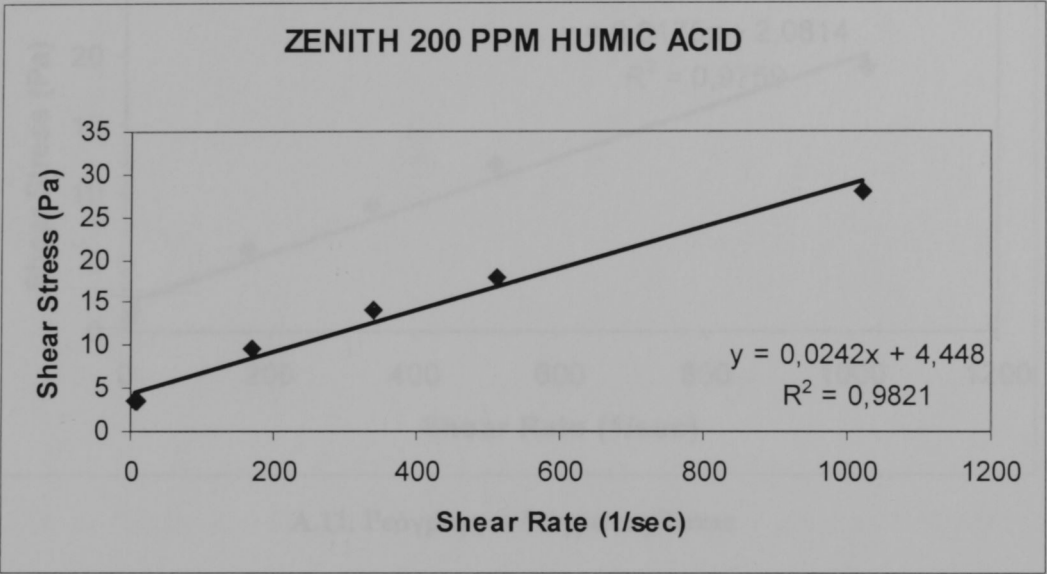
A.7. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



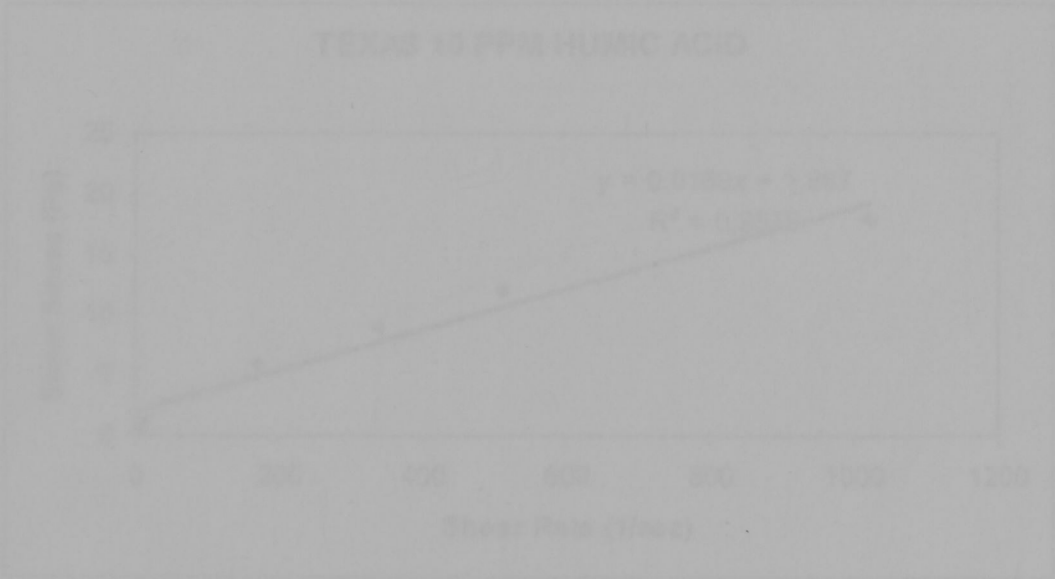
A.8. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith με προσθήκη 50 ppm χουμικών οξέων



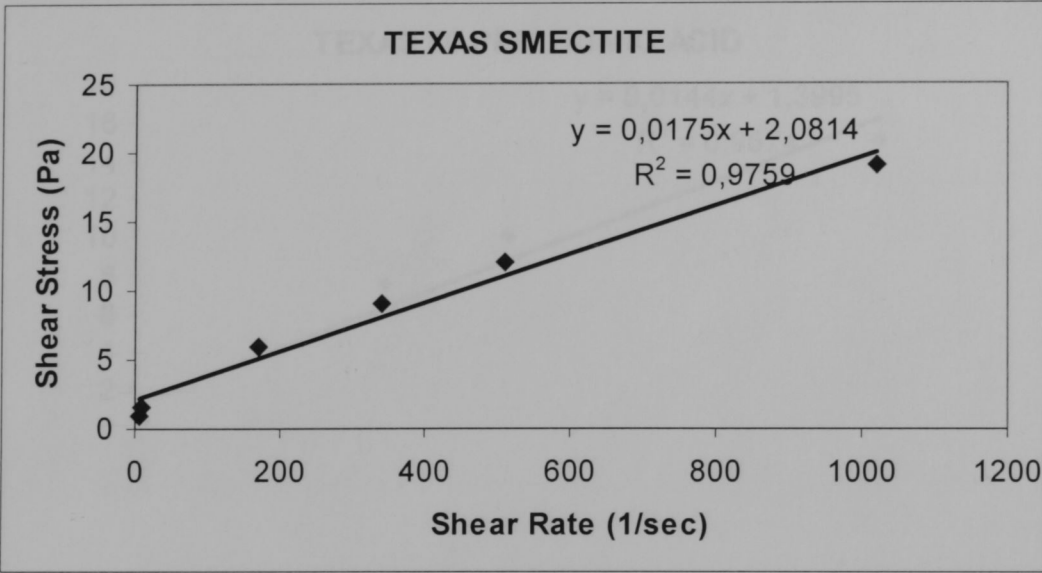
A.9. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων



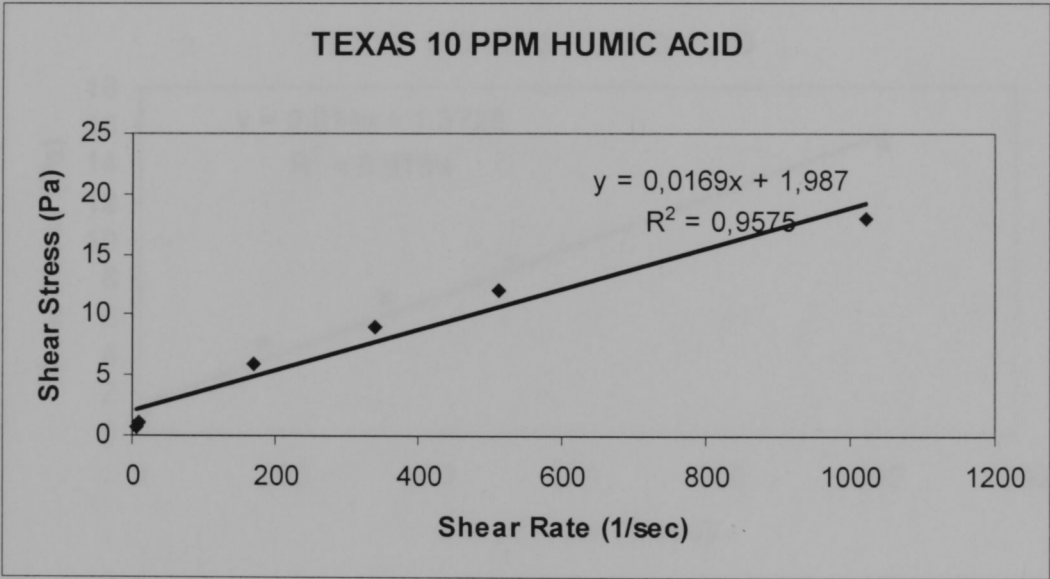
Α.10. Ρεόγραμμα δείγματος Zenith με προσθήκη 200 ppm χουμικών οξέων



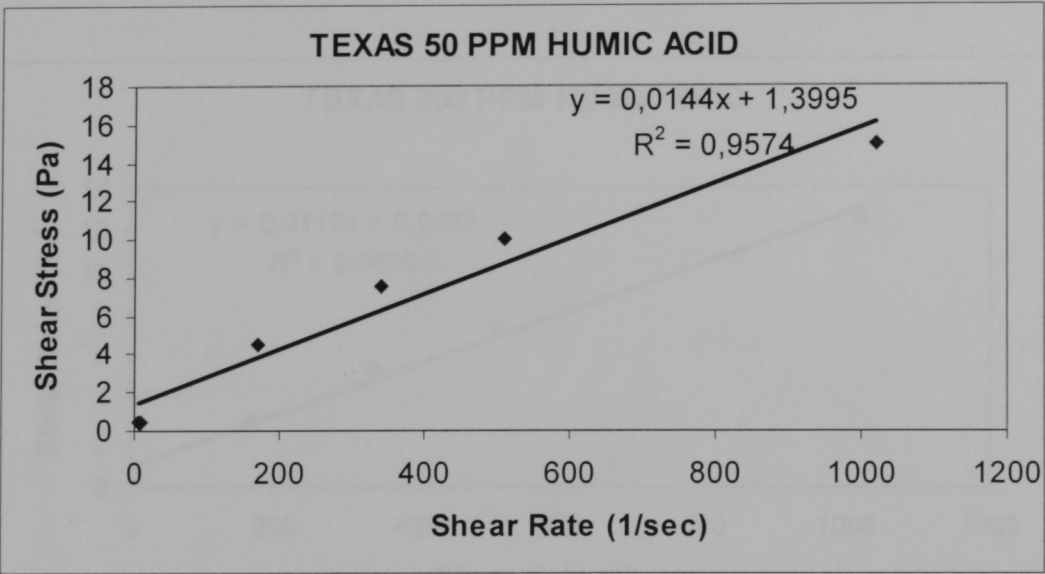
Α.11. Ρεόγραμμα δείγματος Texas με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



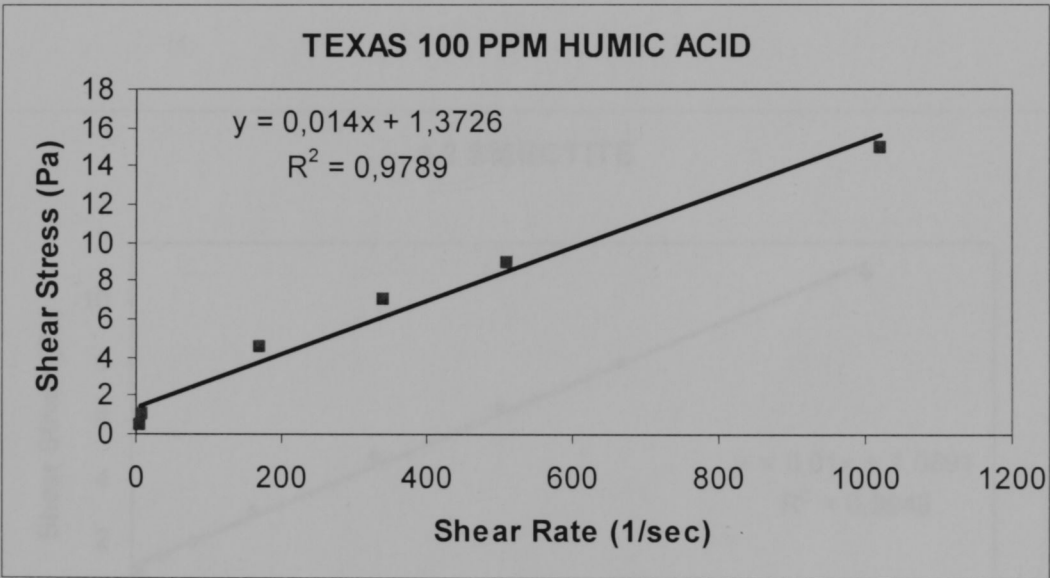
A.11. Ρεόγραμμα δείγματος Texas



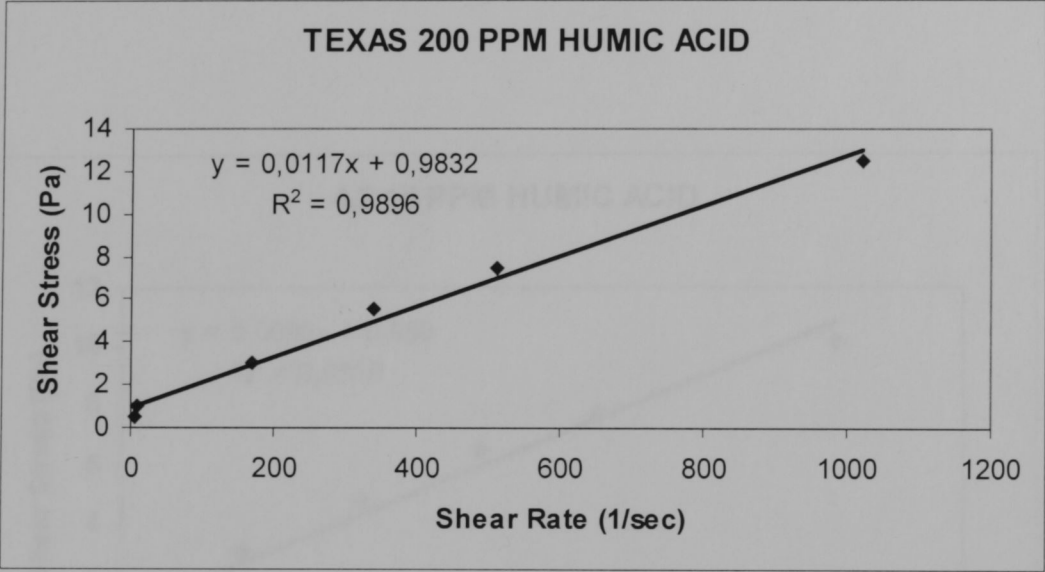
A.12. Ρεόγραμμα δείγματος Texas με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



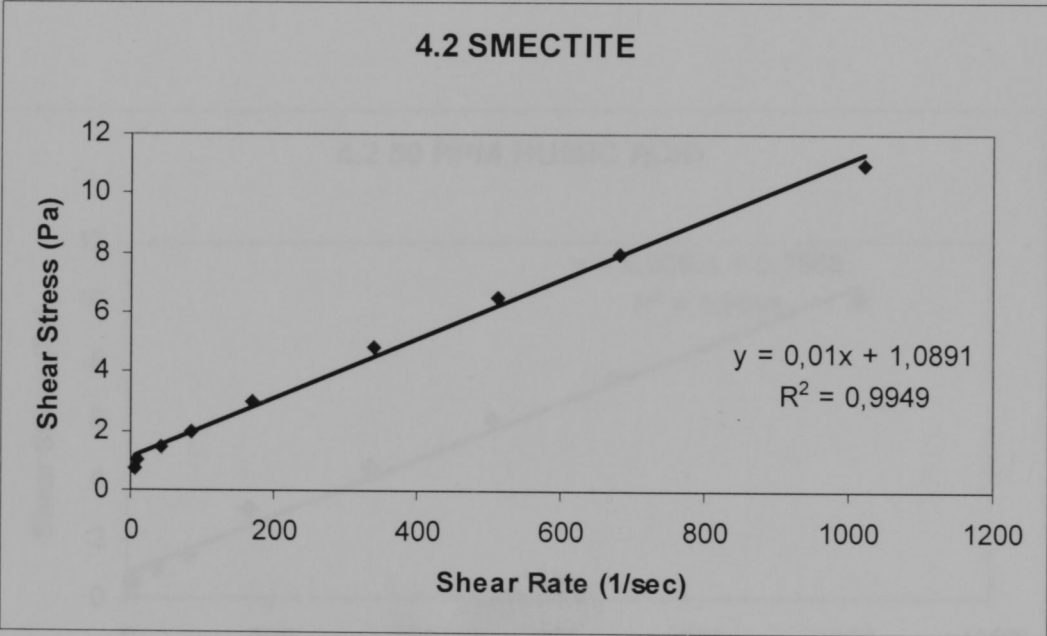
A.13. Ρεόγραμμα δείγματος Texas με προσθήκη 50 ppm χουμικών οξέων



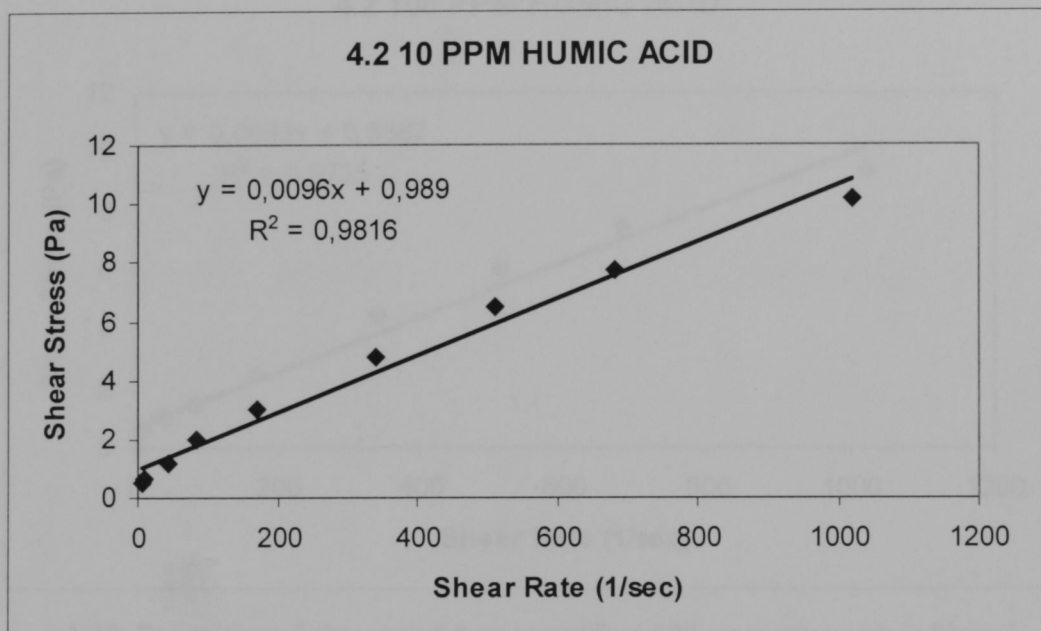
A.14. Ρεόγραμμα δείγματος Texas με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων



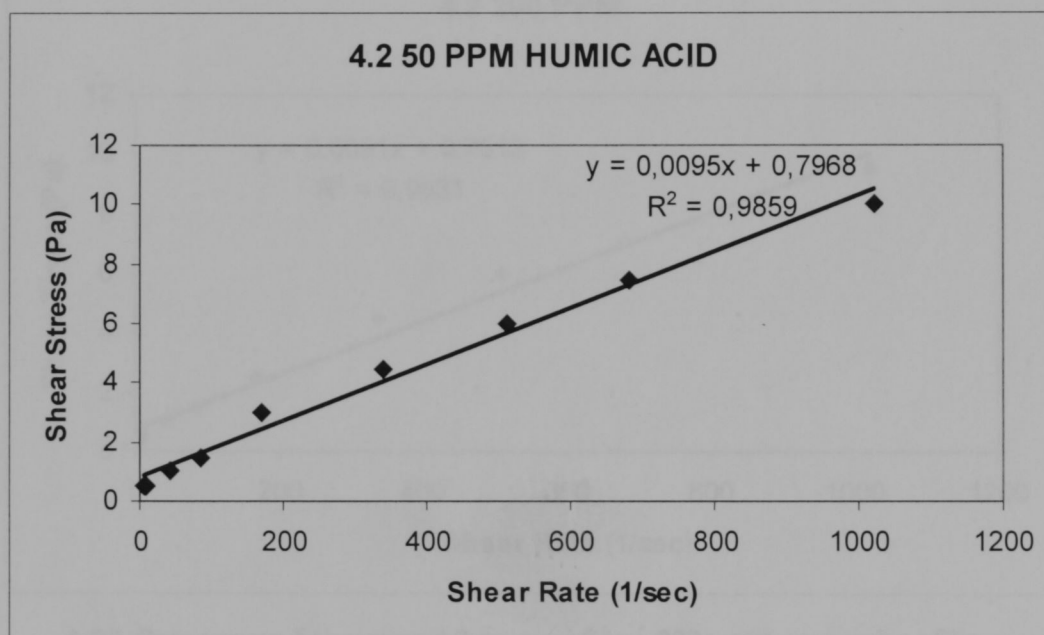
Α.15. Ρεόγραμμα δείγματος Texas με προσθήκη 200 ppm χουμικών οξέων



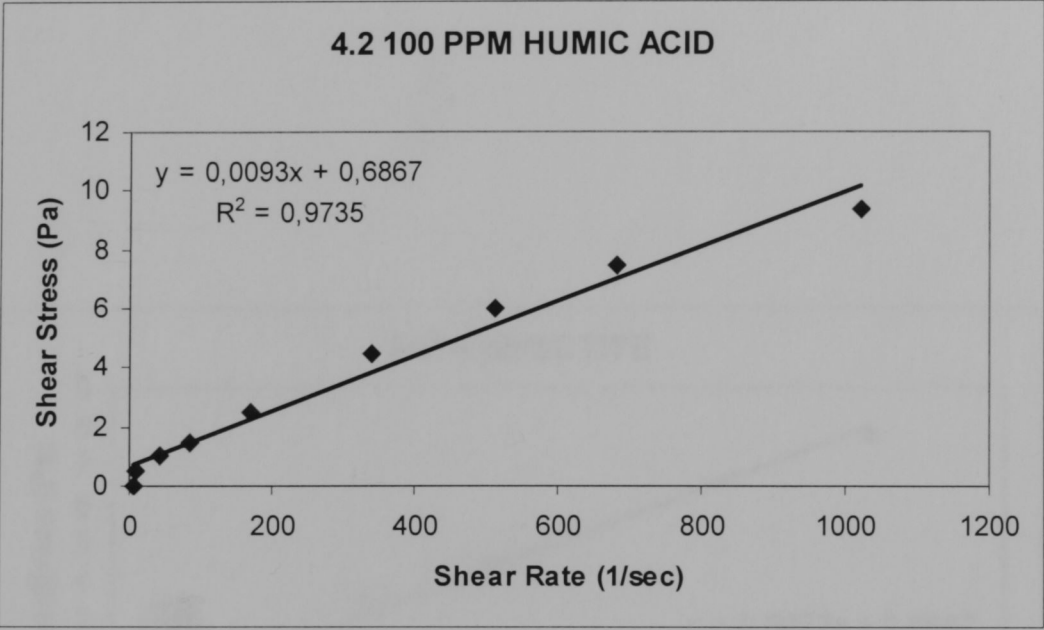
Α.16. Ρεόγραμμα δείγματος 4.2



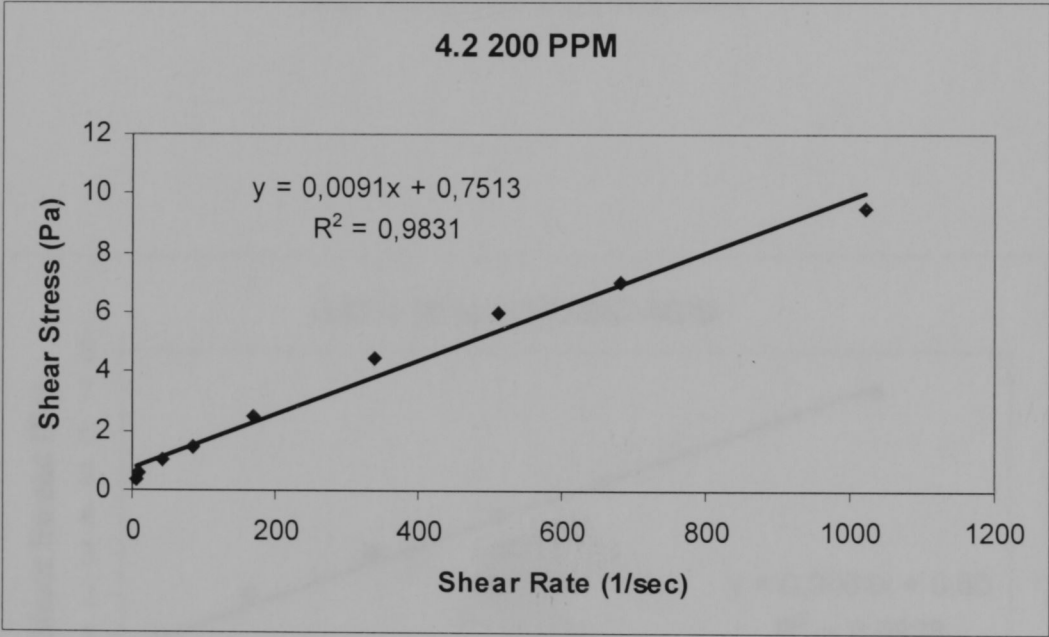
Α.17. Ρεόγραμμα δείγματος 4.2 με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων



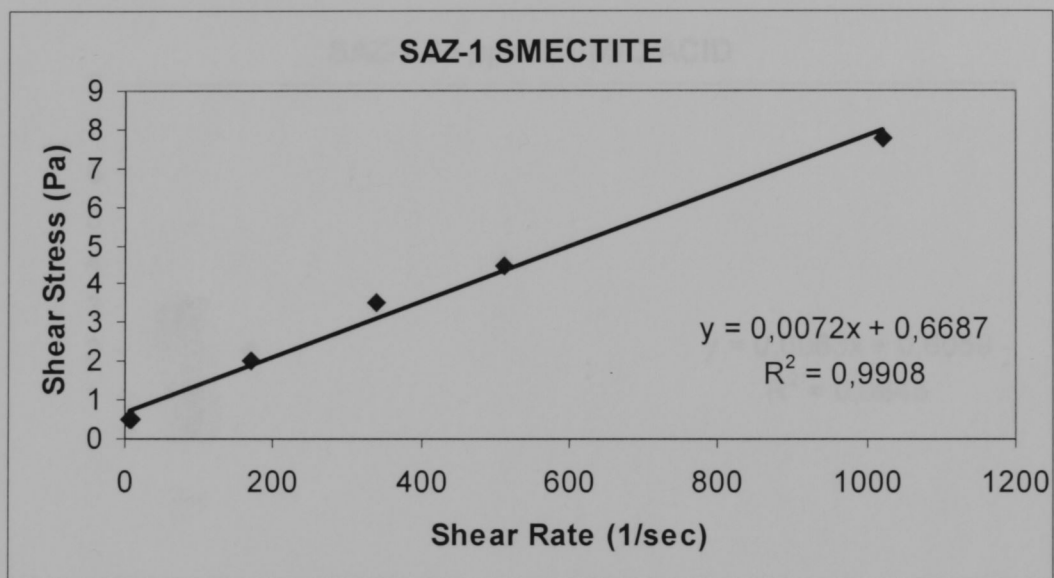
Α.18. Ρεόγραμμα δείγματος 4.2 με προσθήκη 50 ppm χουμικών οξέων



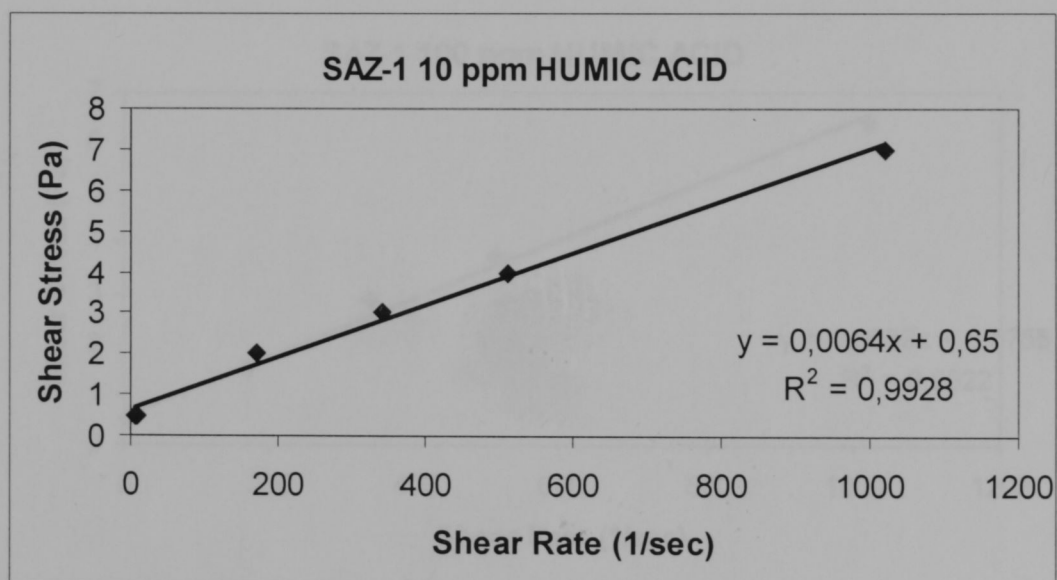
A.19. Ρεόγραμμα δείγματος 4.2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων



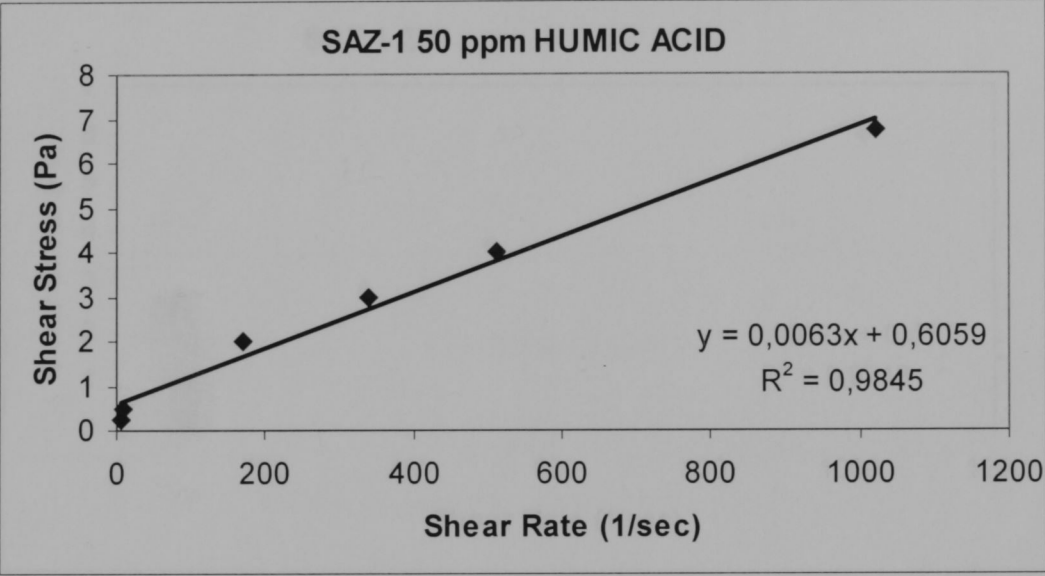
A.20. Ρεόγραμμα δείγματος 4.2 με προσθήκη 200 ppm χουμικών οξέων



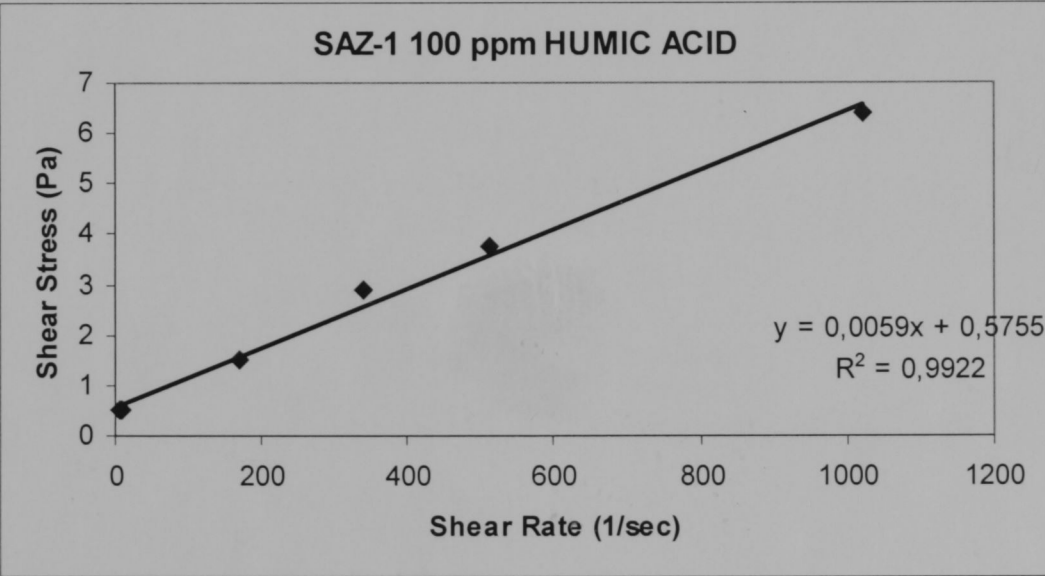
A.21. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1



A.22. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1 με προσθήκη 10 ppm χουρμικών οξέων

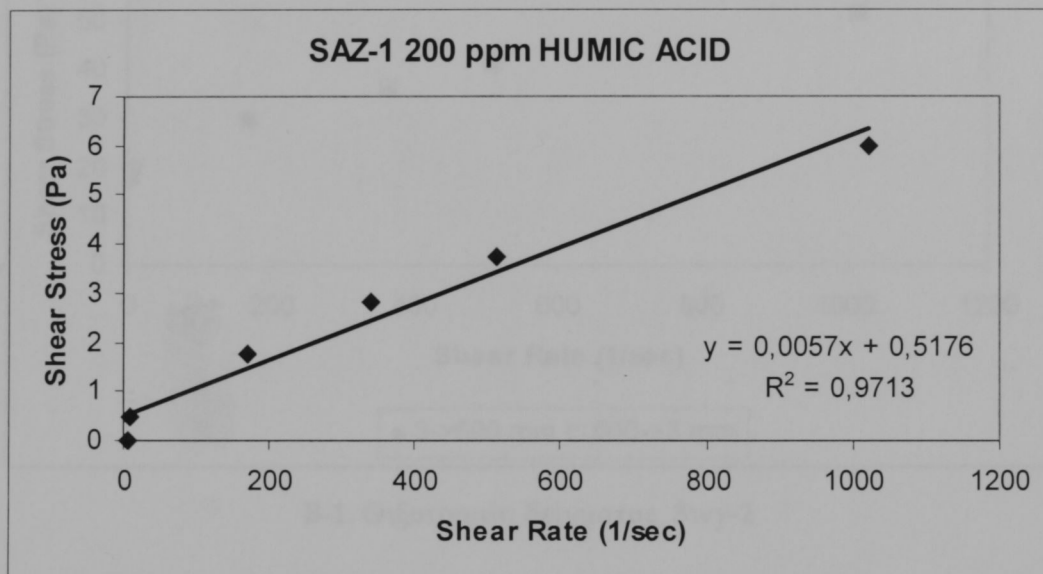


Α.23. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1 με προσθήκη 50 ppm χουμικών οξέων

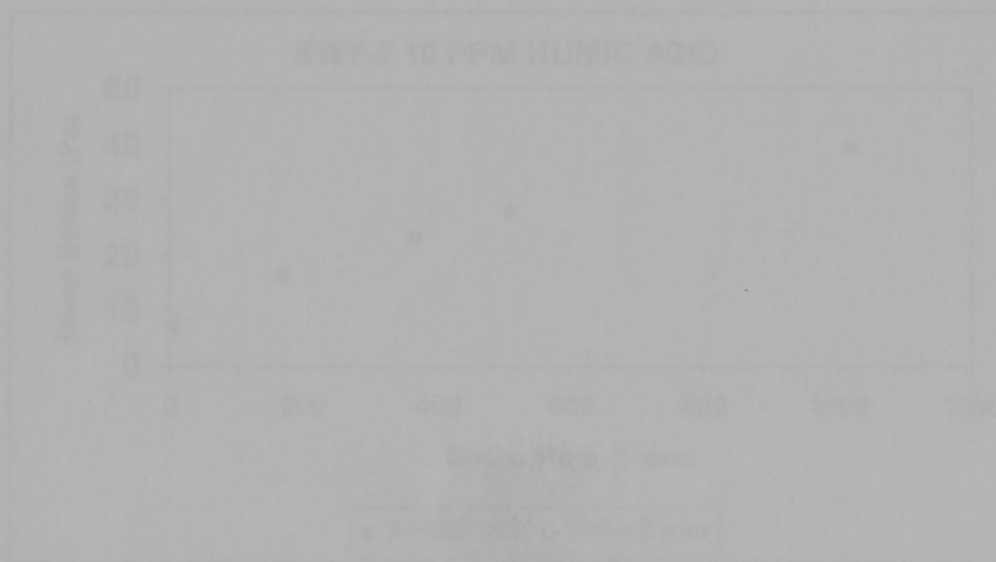


Α.24. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1 με προσθήκη 100 ppm χουμικών οξέων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΑΣ

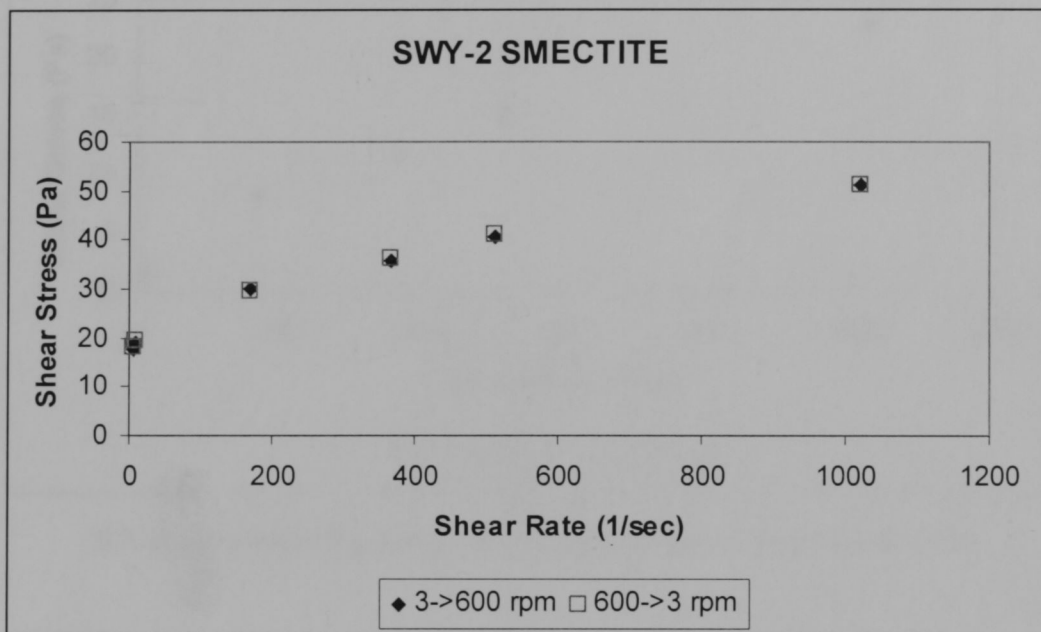


Α.25. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1 με προσθήκη 200 ppm χουμικών οξέων

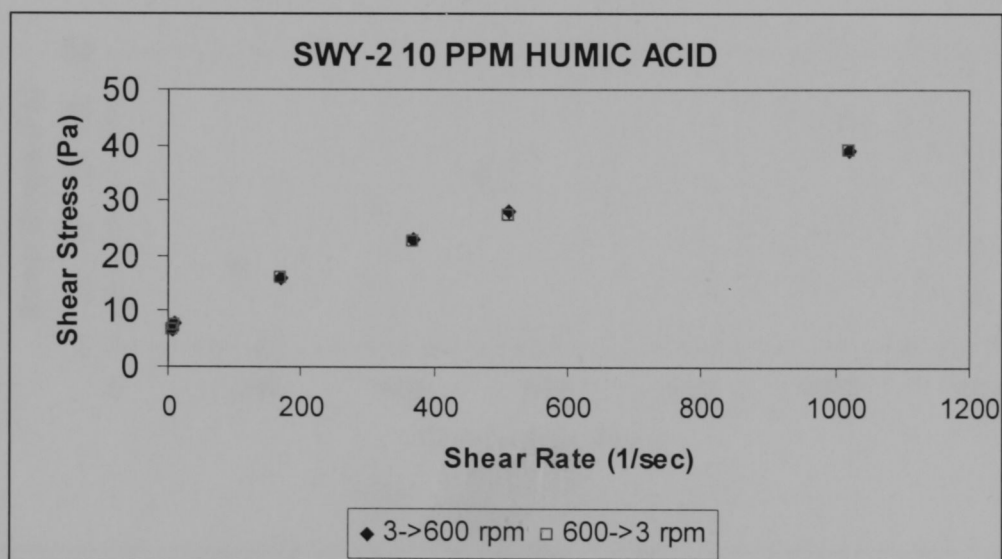


Α.26. Ρεόγραμμα δείγματος Saz-1 με προσθήκη 10 ppm χουμικών οξέων

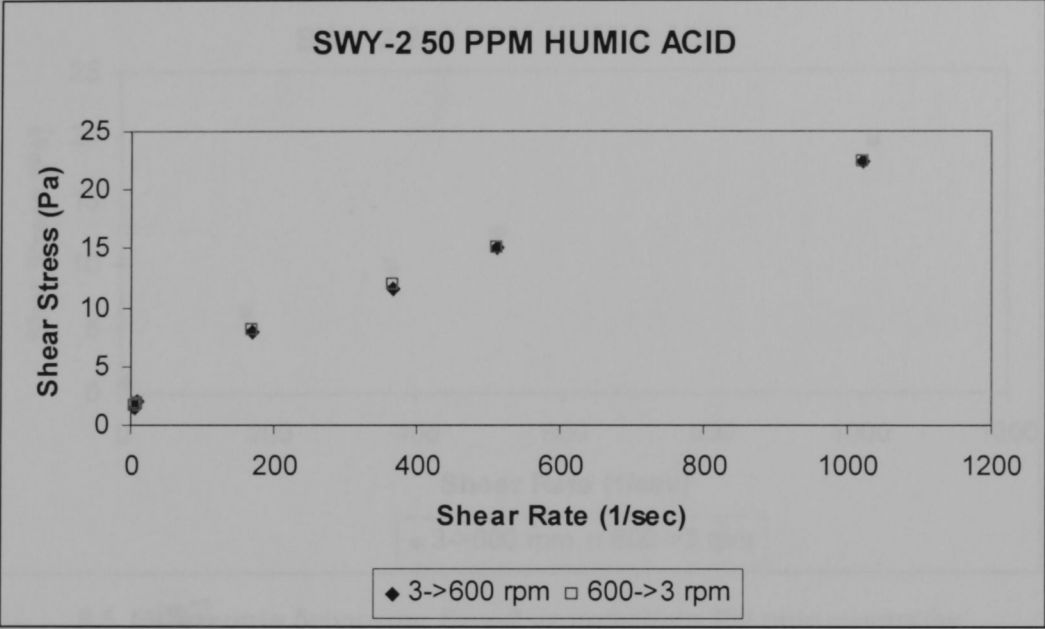
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
ΘΙΞΟΤΡΟΠΙΑΣ



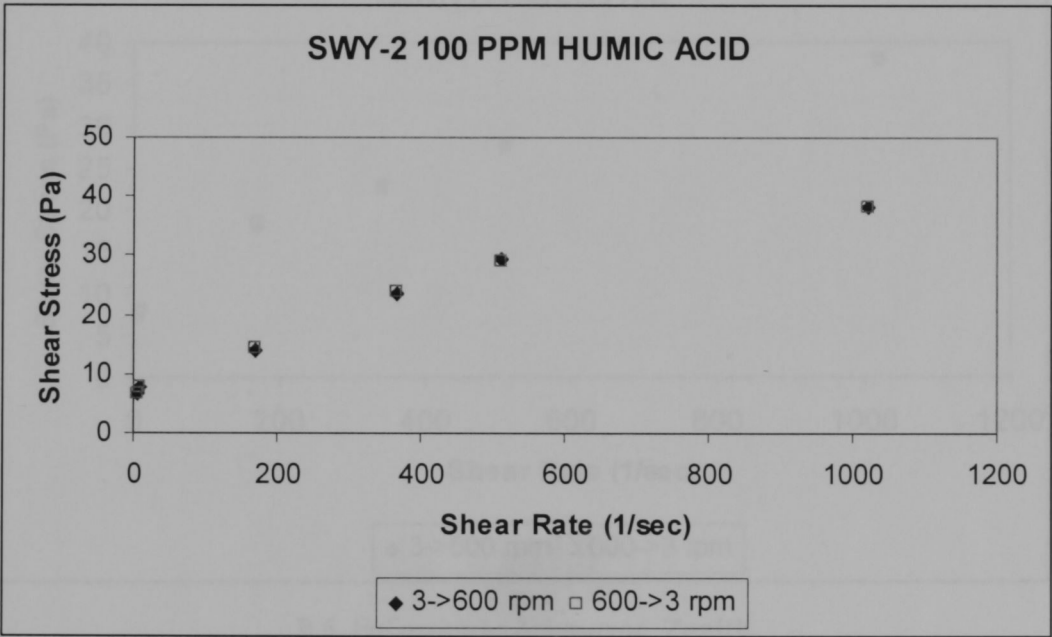
Β-1. Θιξοτροπία δείγματος Swy-2



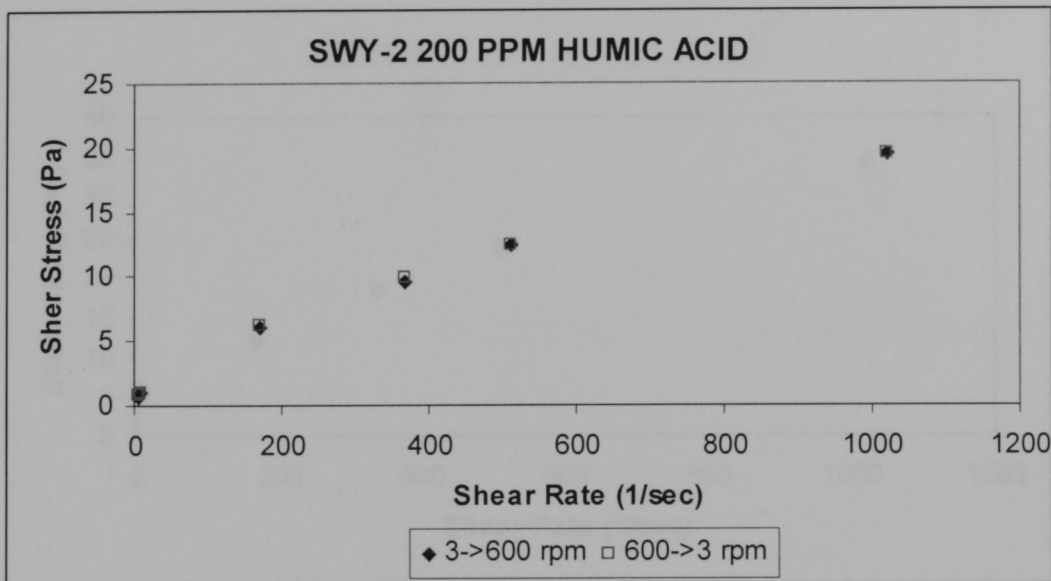
Β.2. Θιξοτροπία δείγματος Swy-2 με προσθήκη 10 ppm χουμικών



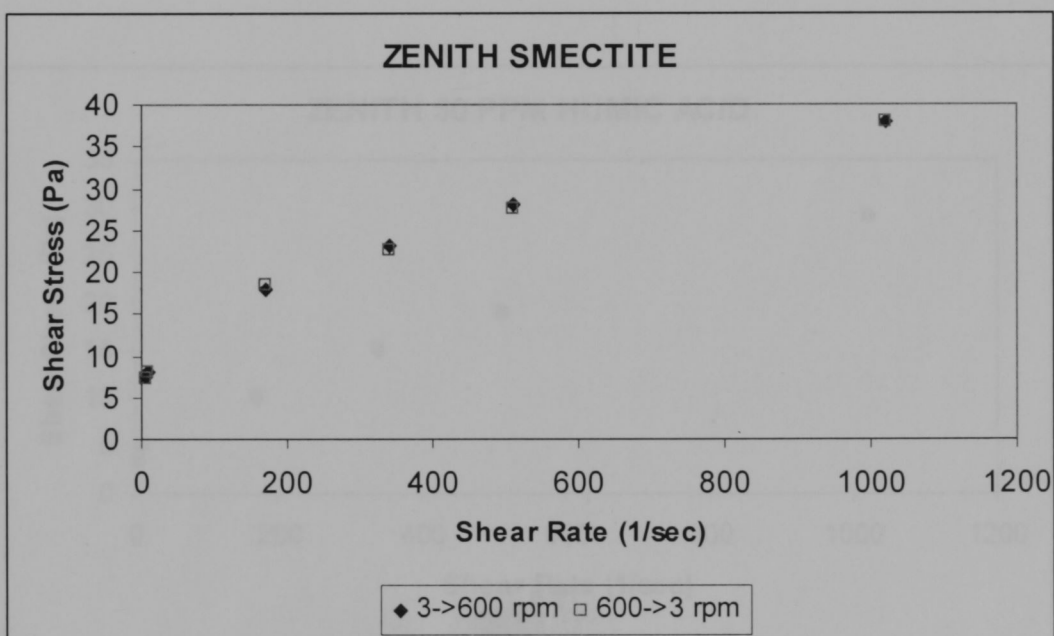
Β.3. Θιξοτροπία δείγματος Swy-2 με προσθήκη 50 ppm χουμικών



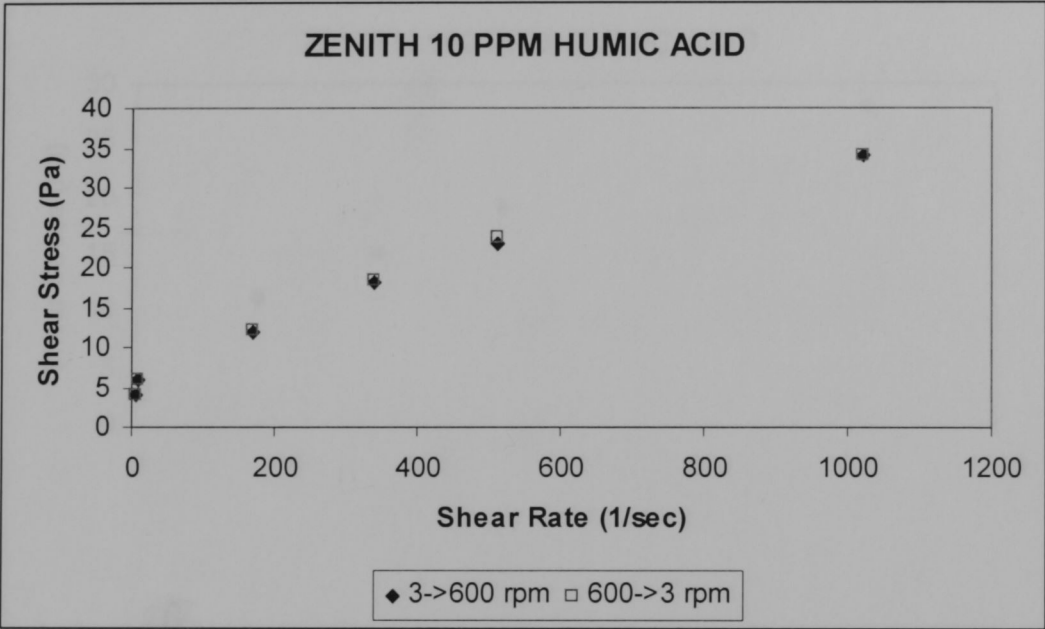
Β.4. Θιξοτροπία δείγματος Swy-2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών



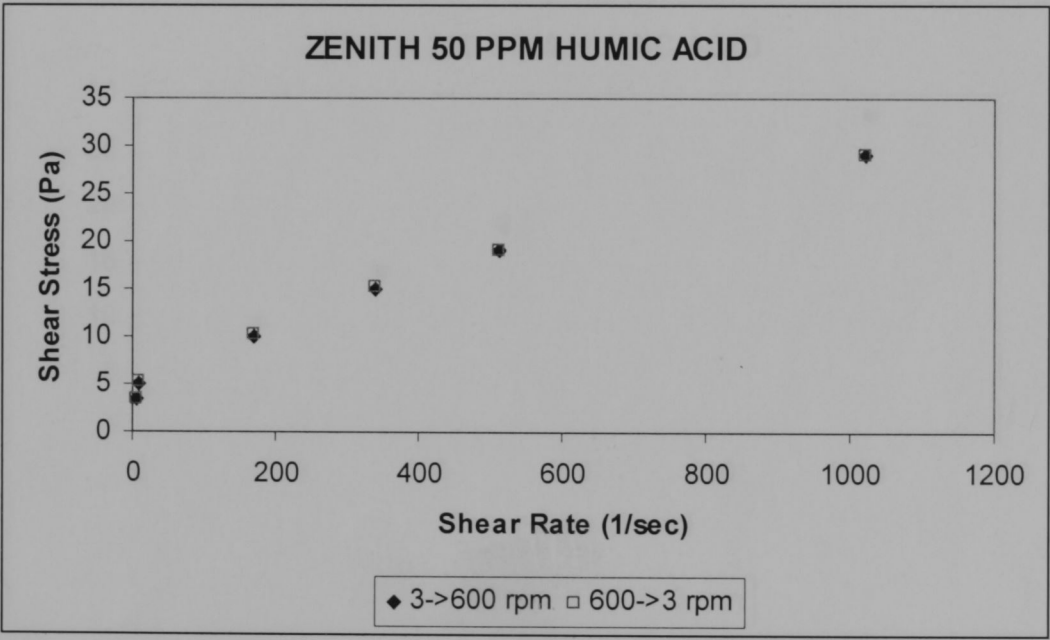
Β.5. Θιξοτροπία δείγματος Swy-2 με προσθήκη 200 ppm χουμικών



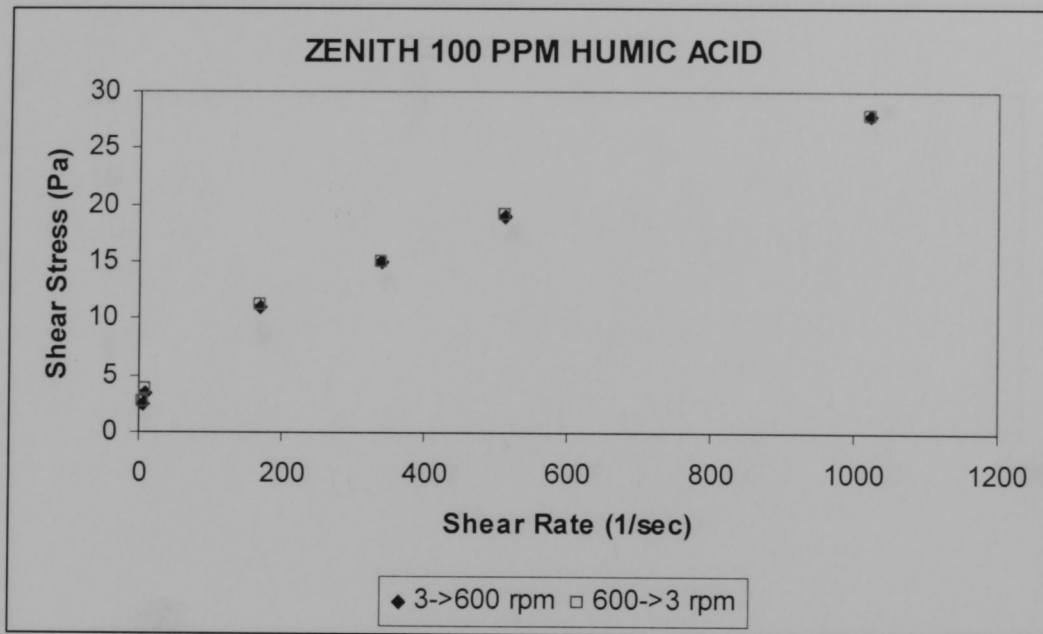
Β.6. Θιξοτροπία δείγματος Zenith



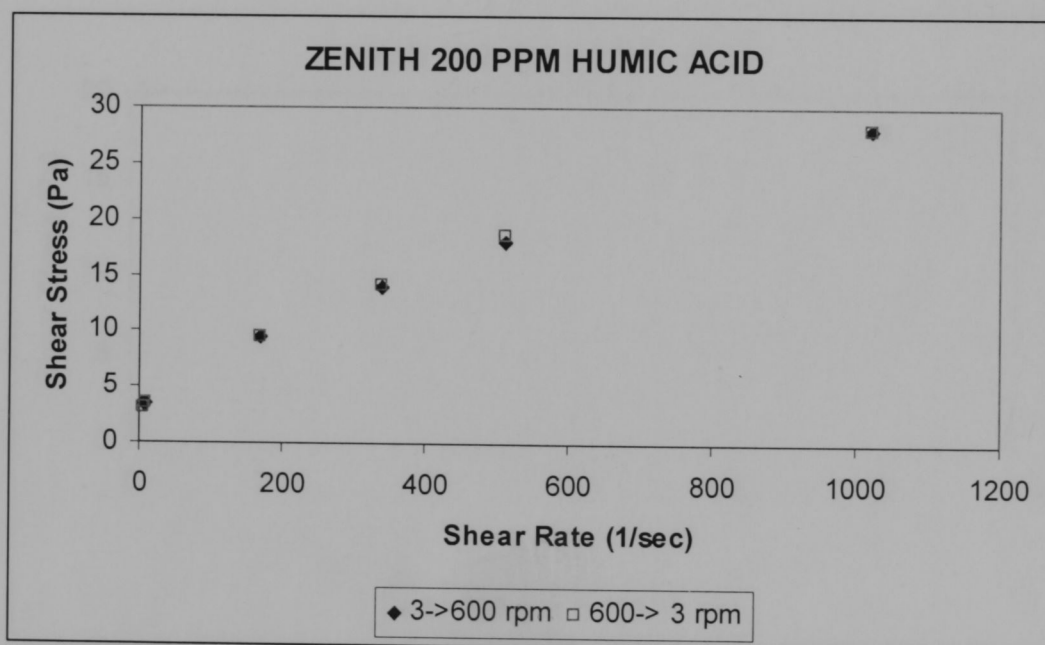
Β.7. Θιξοτροπία δείγματος Zenith με προσθήκη 10 ppm χουμικών



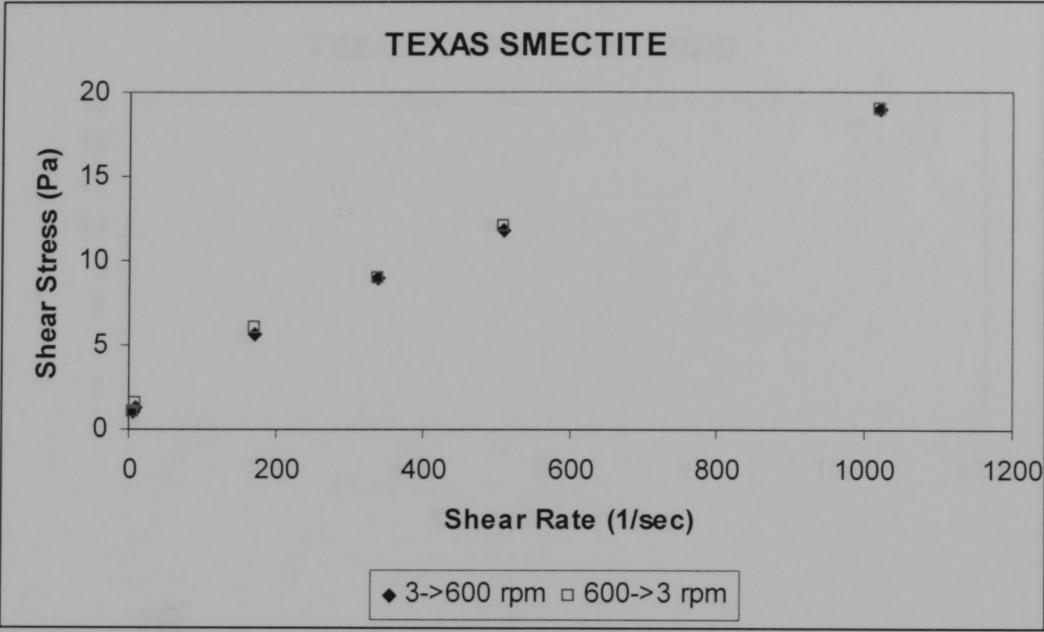
Β.8. Θιξοτροπία δείγματος Zenith με προσθήκη 50 ppm χουμικών



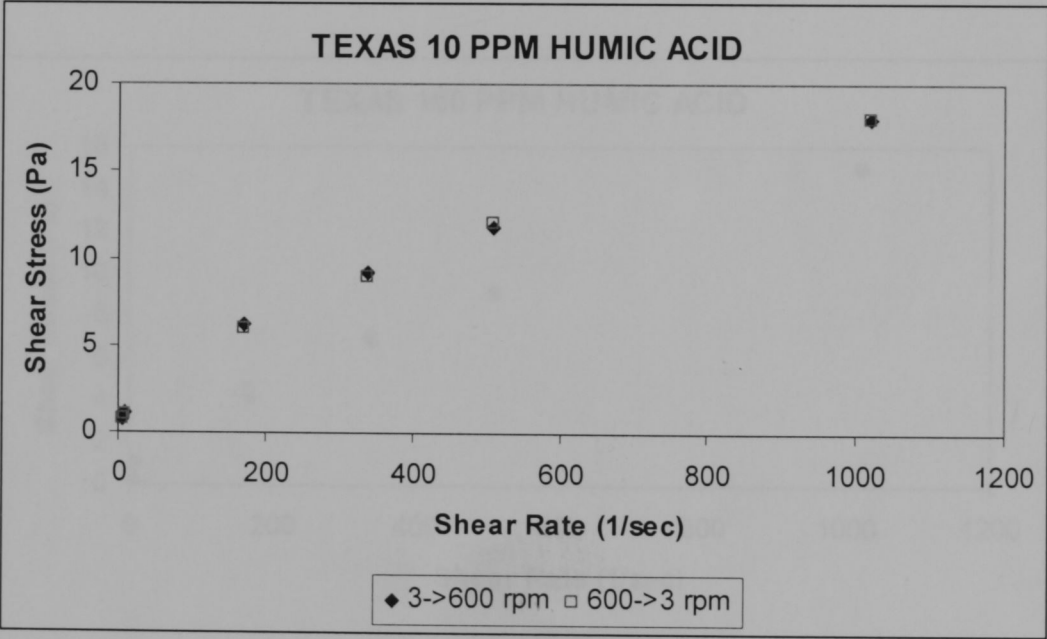
Β.9. Θιξοτροπία δείγματος Zenith με προσθήκη 100 ppm χουμικών



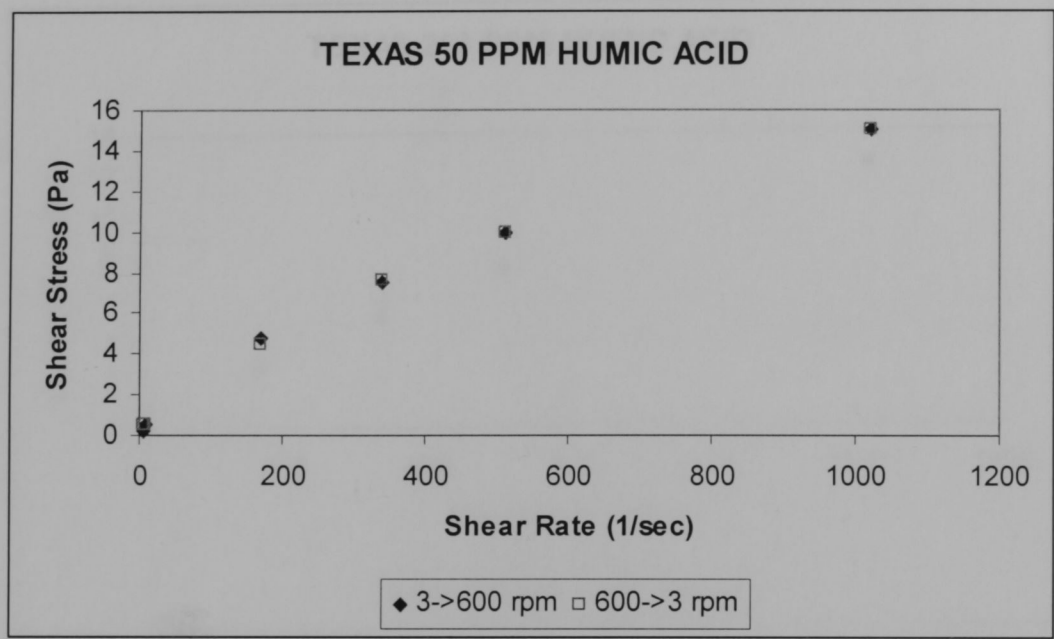
Β.10. Θιξοτροπία δείγματος Zenith με προσθήκη 200 ppm χουμικών



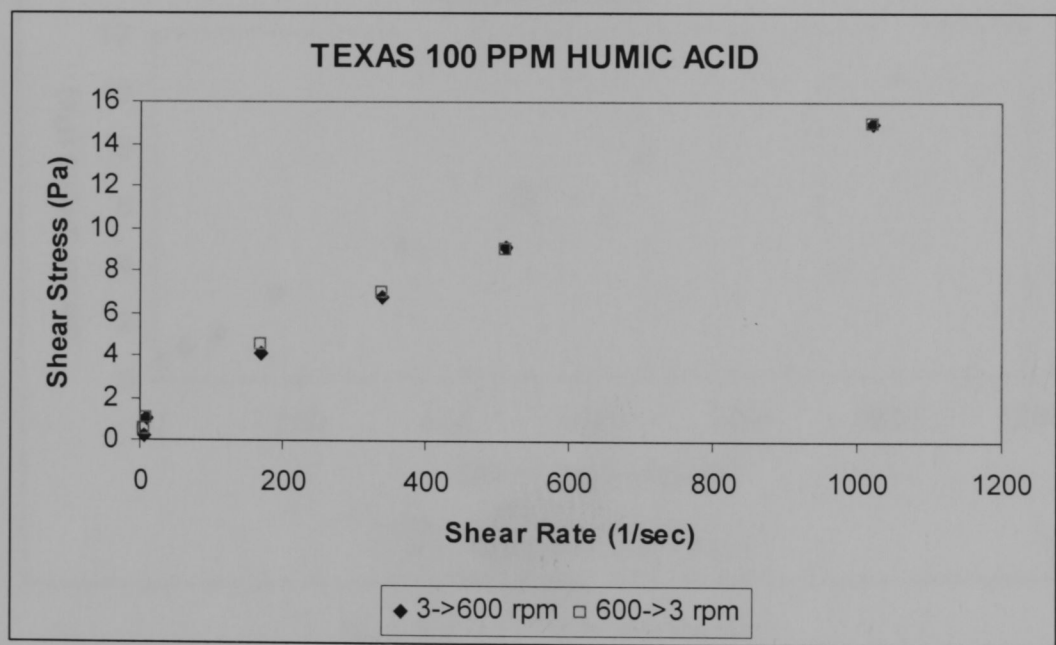
B.11. Θιξοτροπία δείγματος Texas



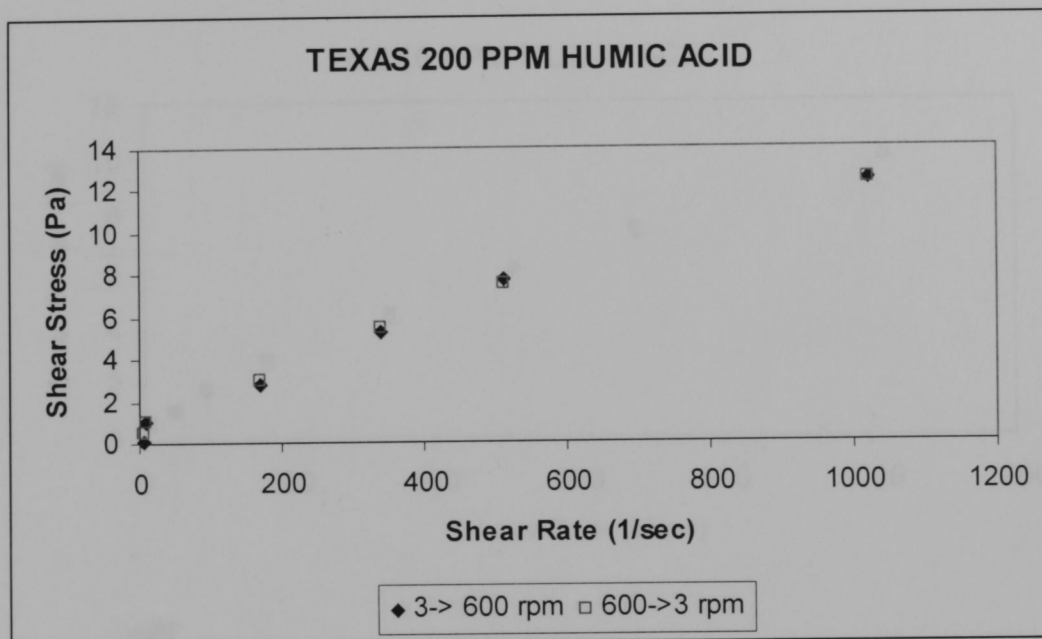
B.12. Θιξοτροπία δείγματος Texas με προσθήκη 10 ppm χουμικών



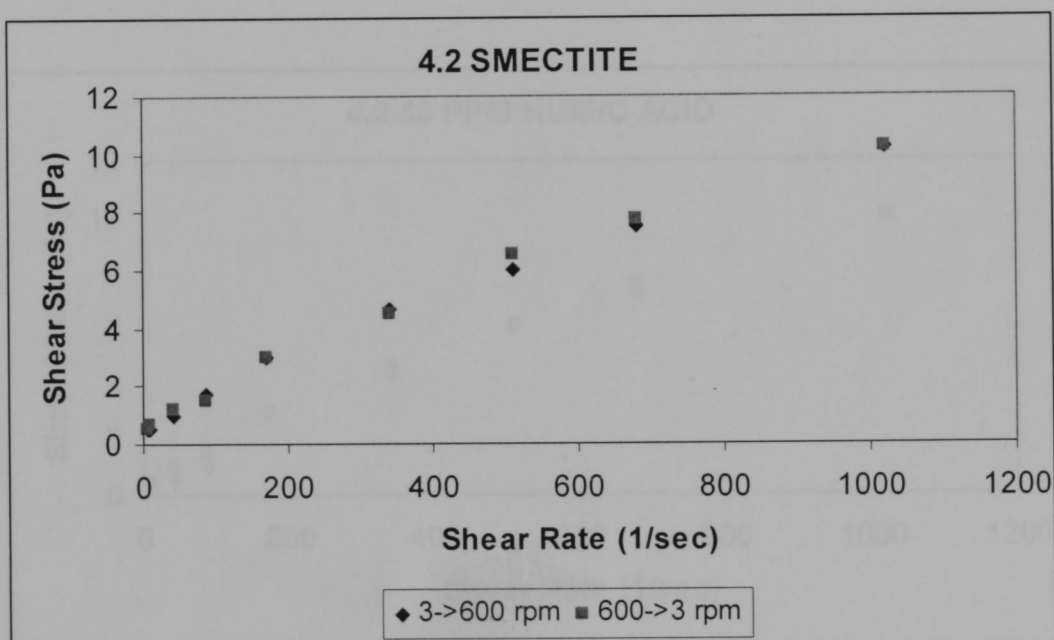
Β.13. Θιξοτροπία δείγματος Texas με προσθήκη 50 ppm χουμικών



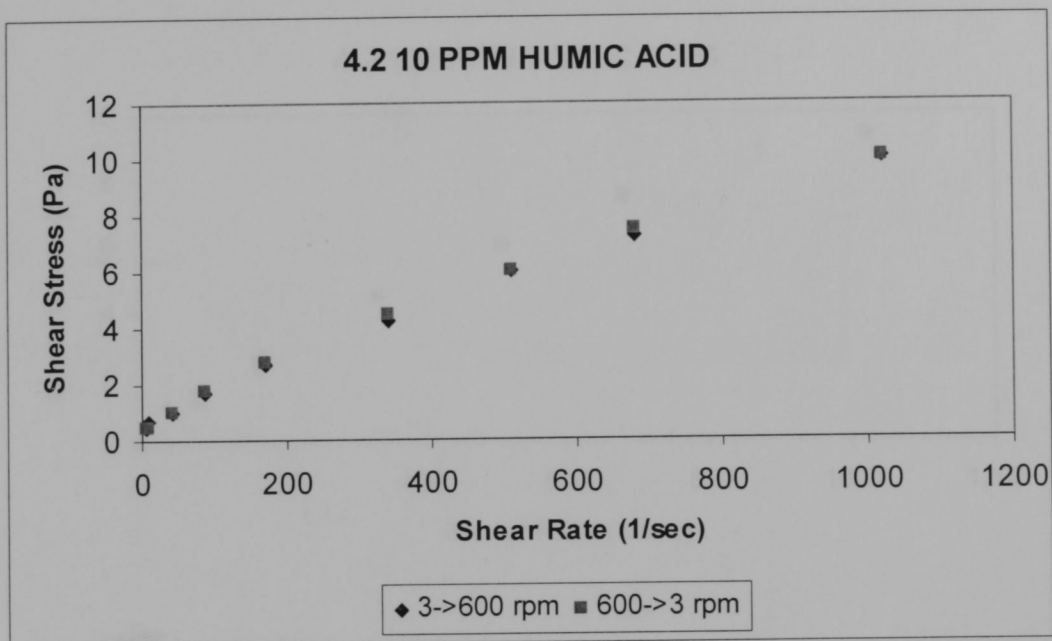
Β.14. Θιξοτροπία δείγματος Texas με προσθήκη 100 ppm χουμικών



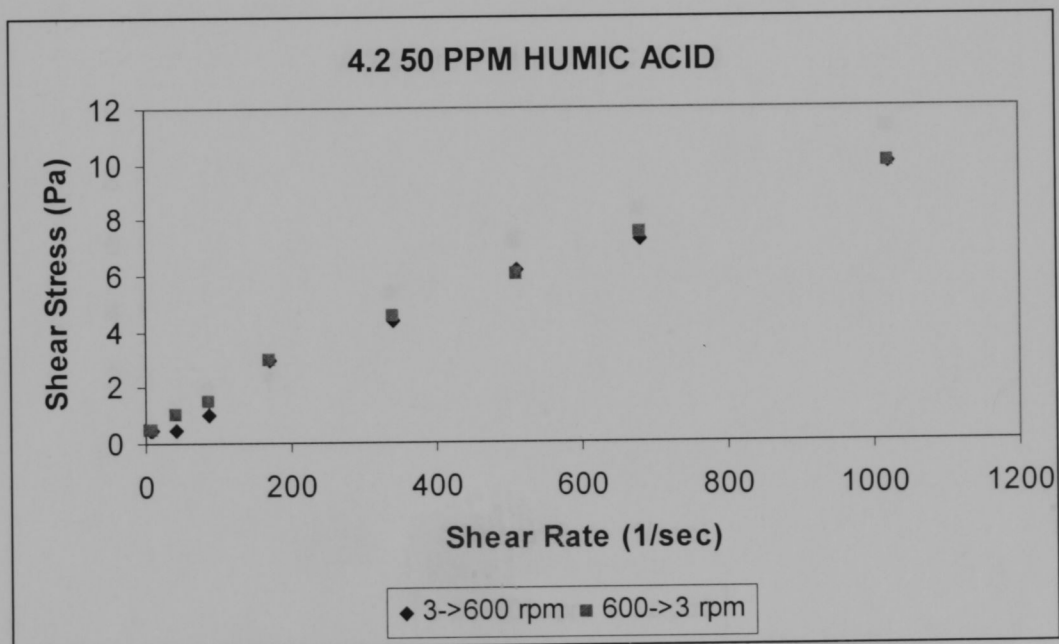
B.15. Θιξοτροπία δείγματος Texas με προσθήκη 200 ppm χουμικών



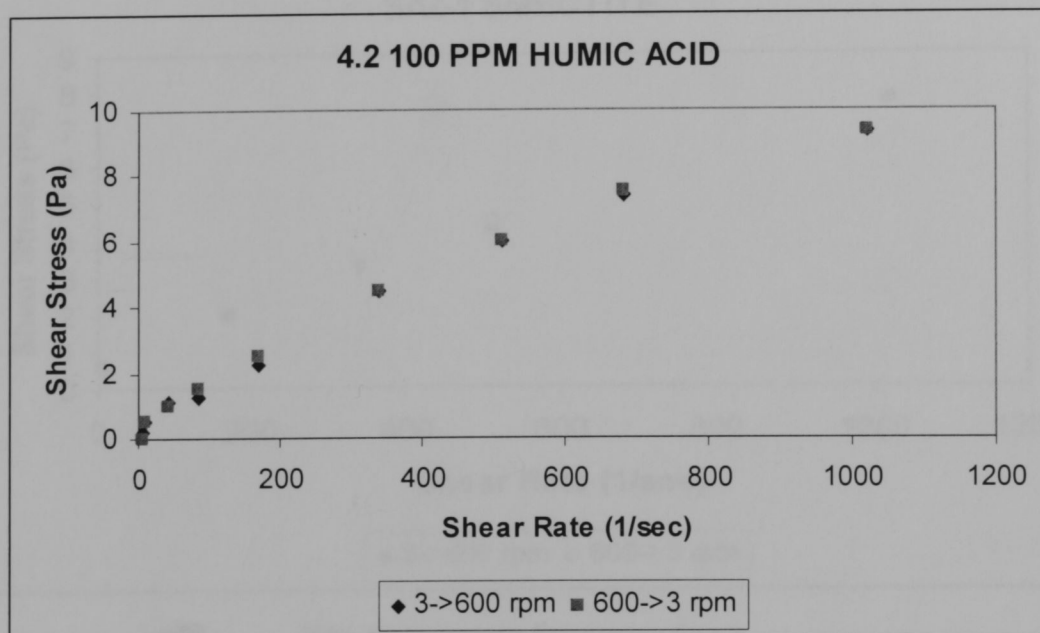
B.16. Θιξοτροπία δείγματος 4.2



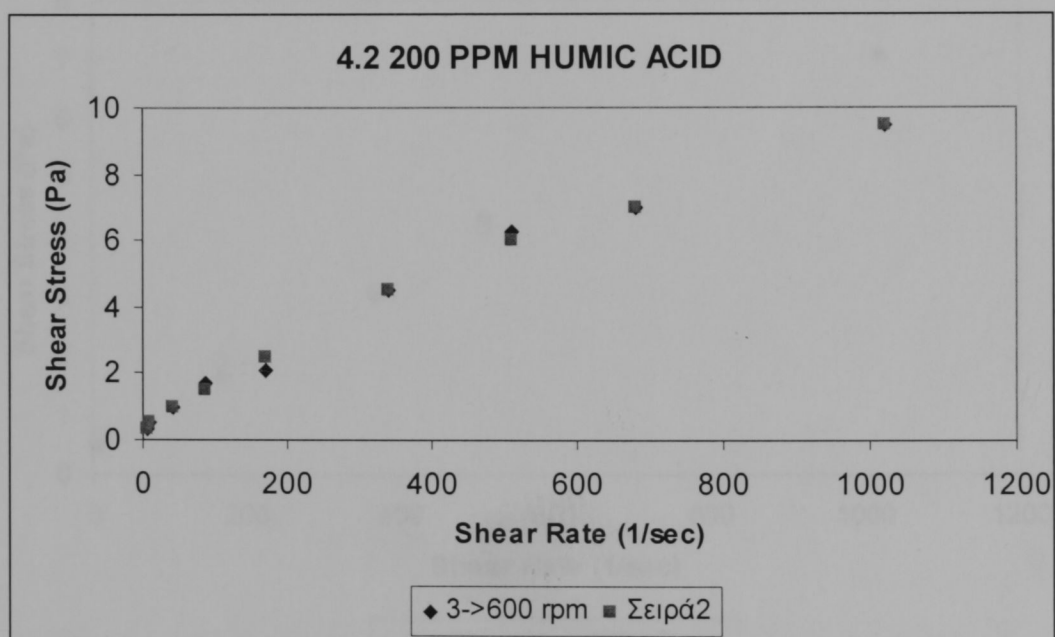
Β.17. Θιξοτροπία δείγματος 4.2 με προσθήκη 10 ppm χουμικών



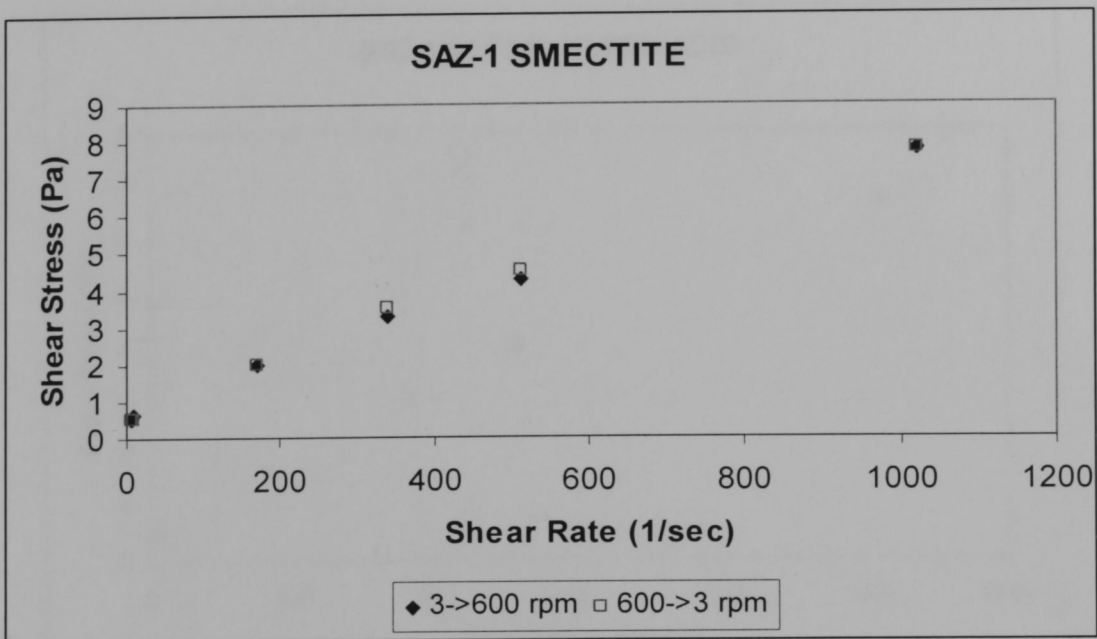
Β.18. Θιξοτροπία δείγματος 4.2 με προσθήκη 50 ppm χουμικών



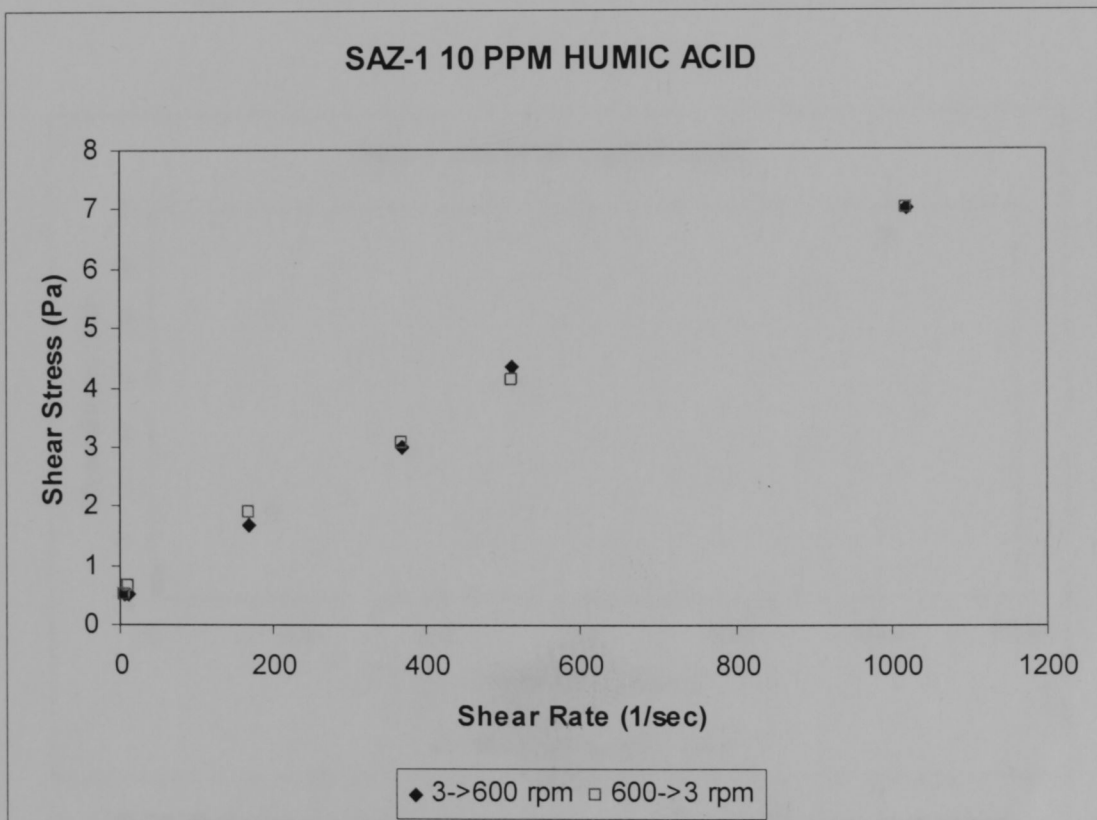
Β.19. Θιξοτροπία δείγματος 4.2 με προσθήκη 100 ppm χουμικών



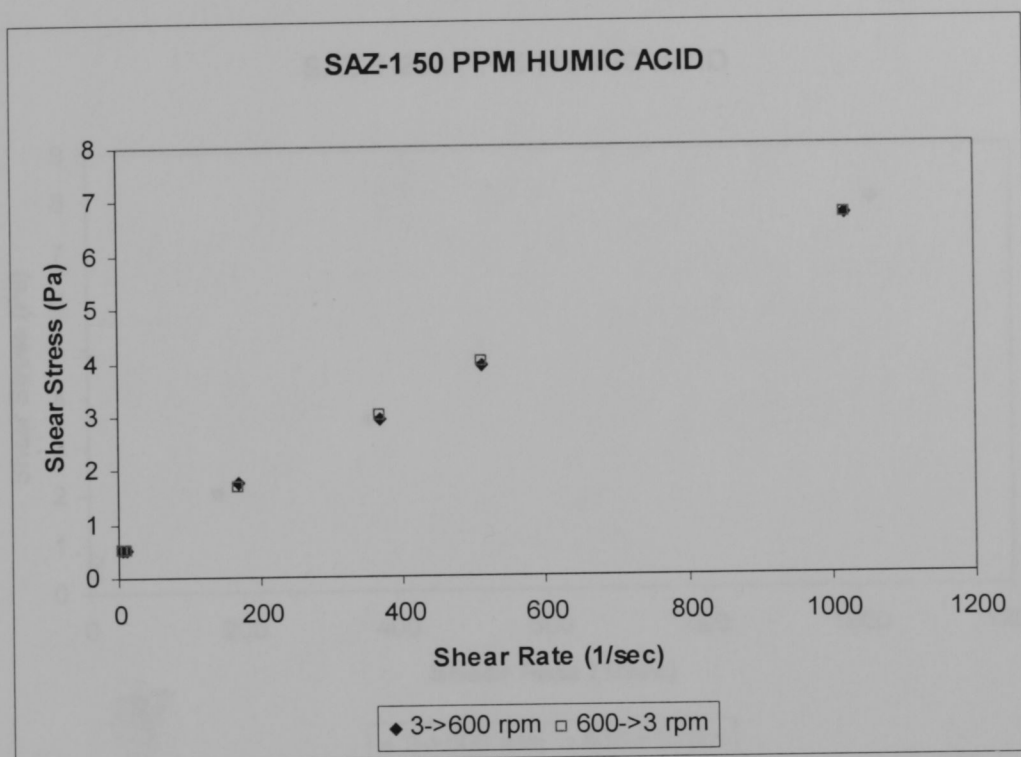
Β.20. Θιξοτροπία δείγματος 4.2 με προσθήκη 200 ppm χουμικών



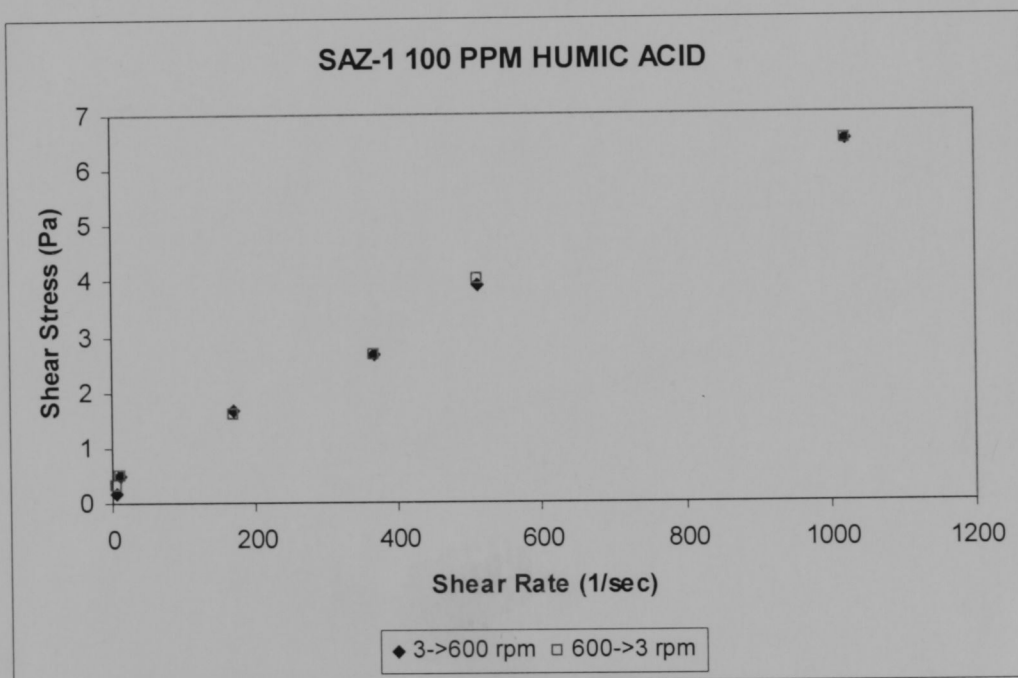
B.21. Θιξοτροπία δείγματος Saz-1



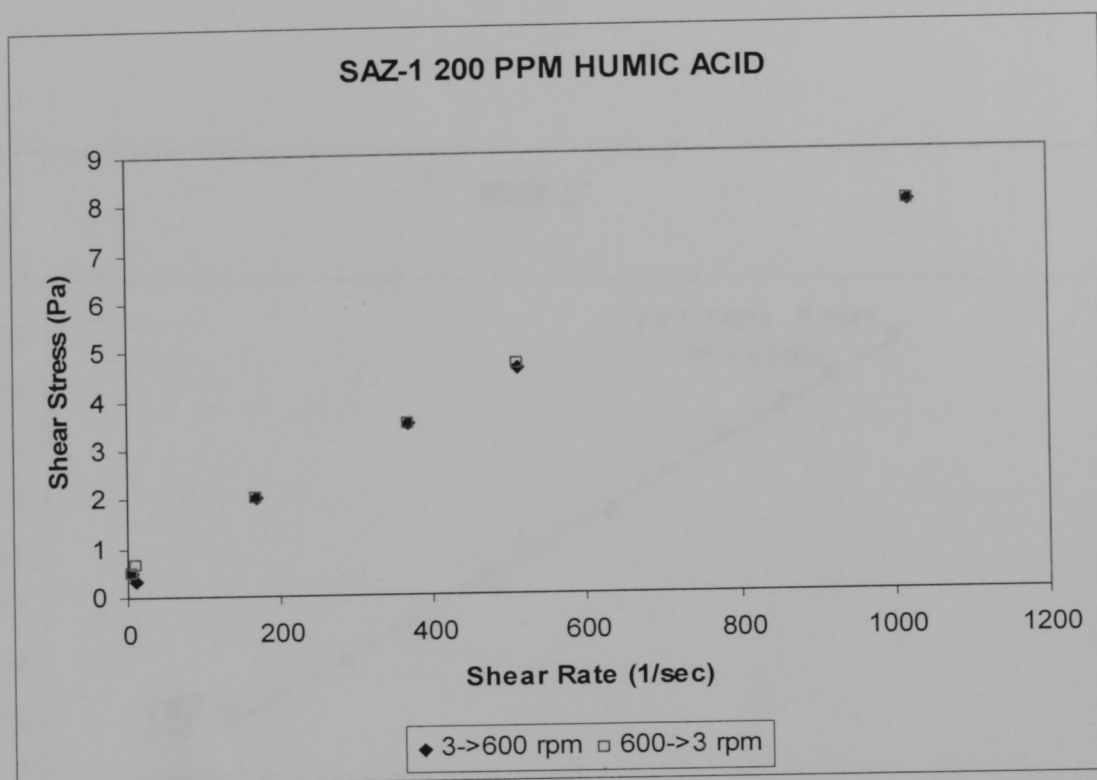
B.22. Θιξοτροπία δείγματος Saz-1 με προσθήκη 10 ppm χουμικών



Β.23. Θιξοτροπία δείγματος Saz-1 με προσθήκη 50 ppm χουρικών

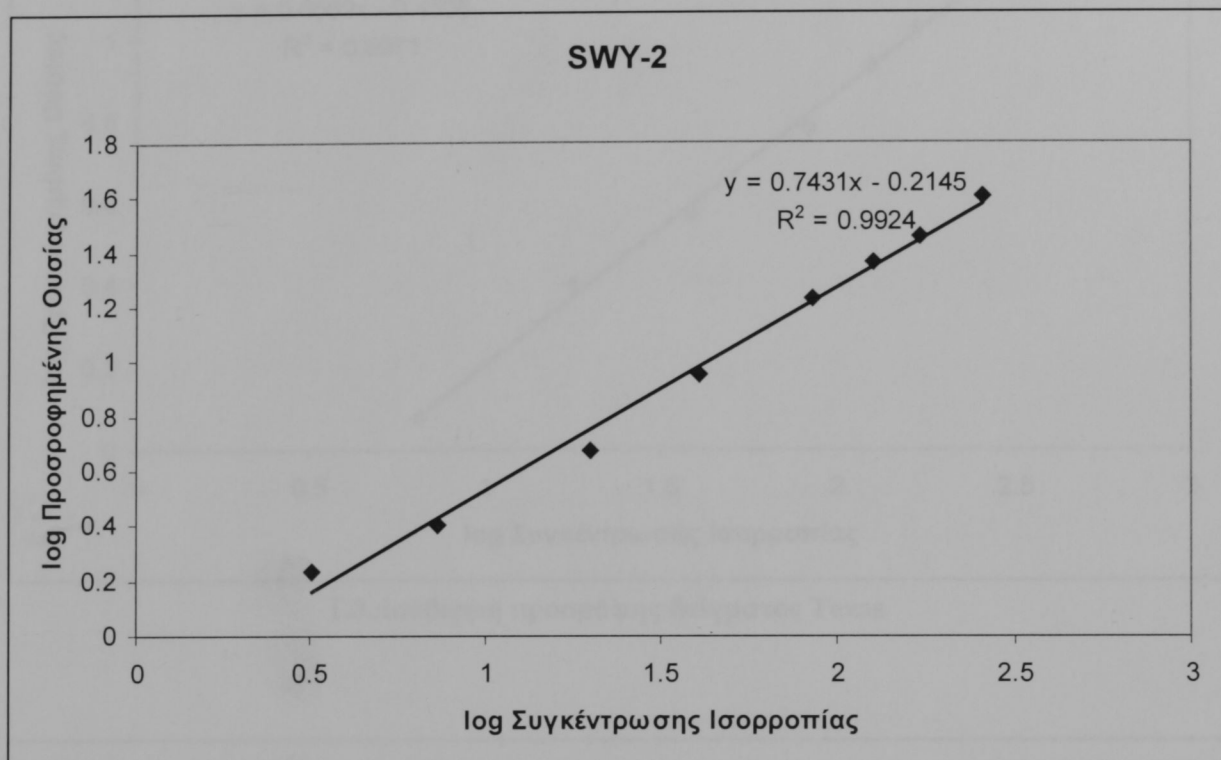


Β.24. Θιξοτροπία δείγματος Saz-1 με προσθήκη 100 ppm χουρικών

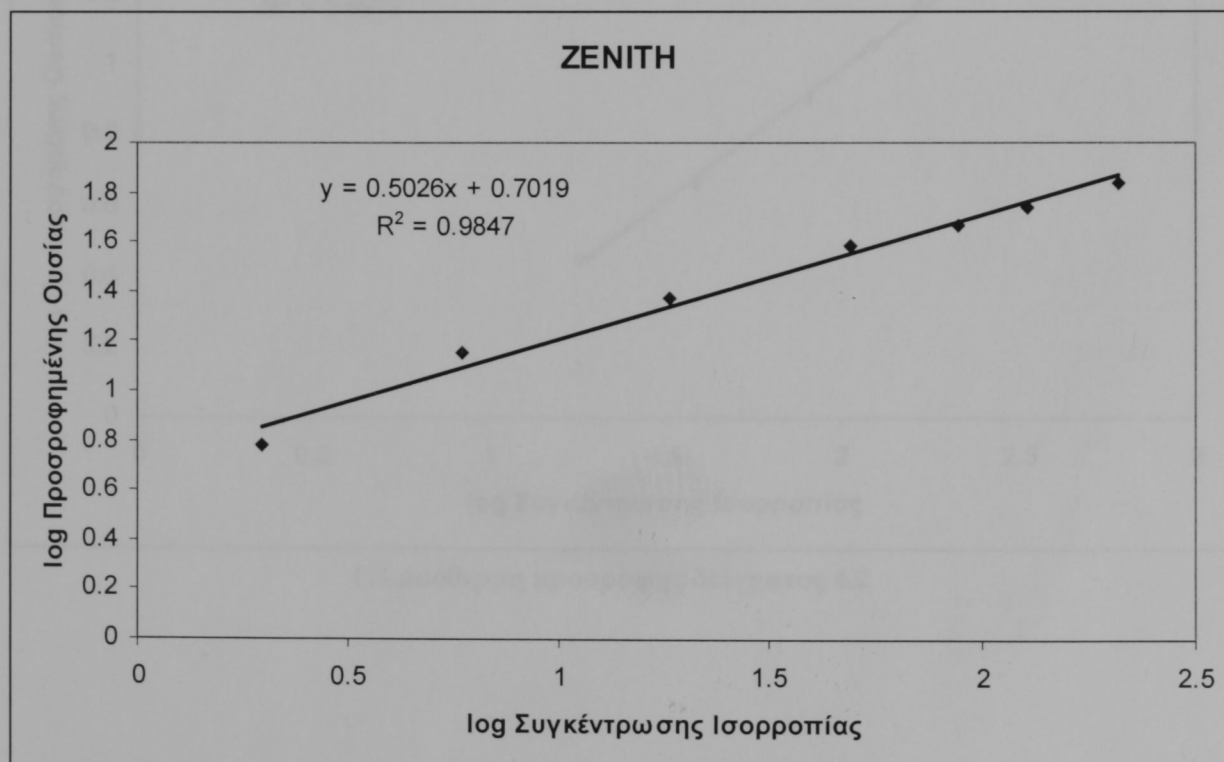


Β.25. Θιξοτροπία δείγματος Saz-1 με προσθήκη 200 ppm χουρικών

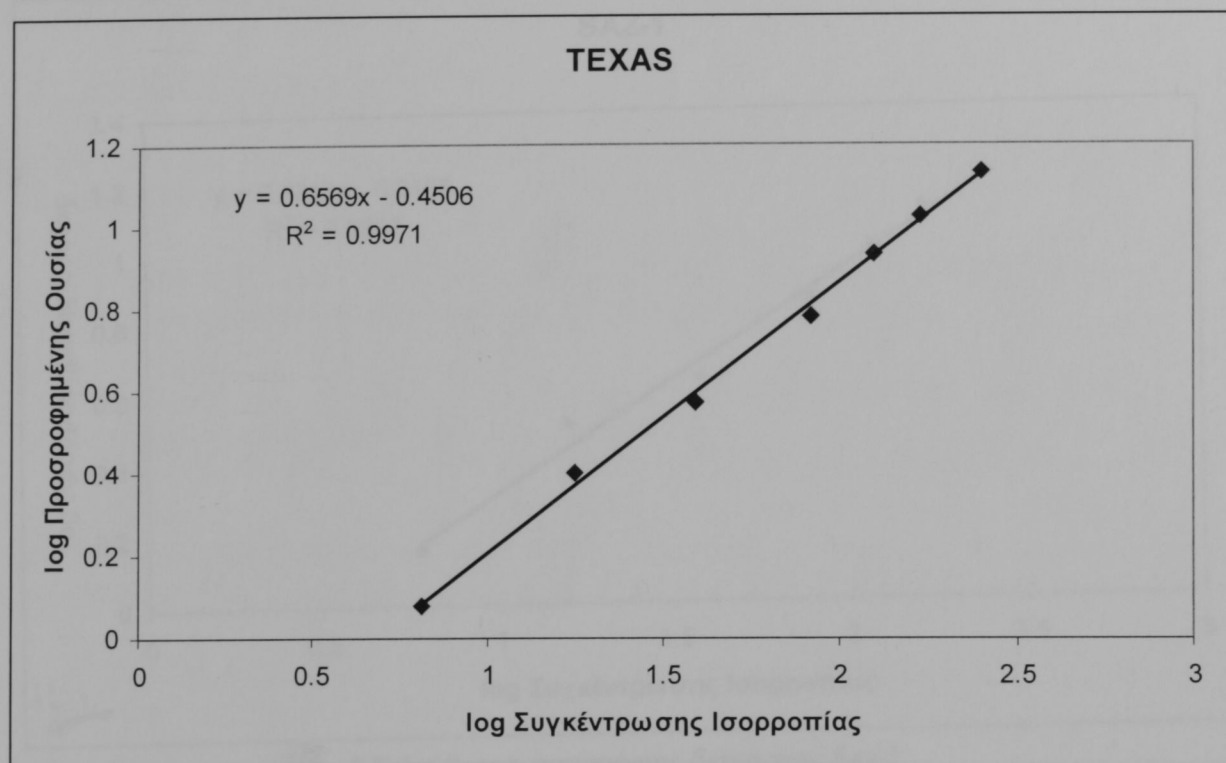
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ



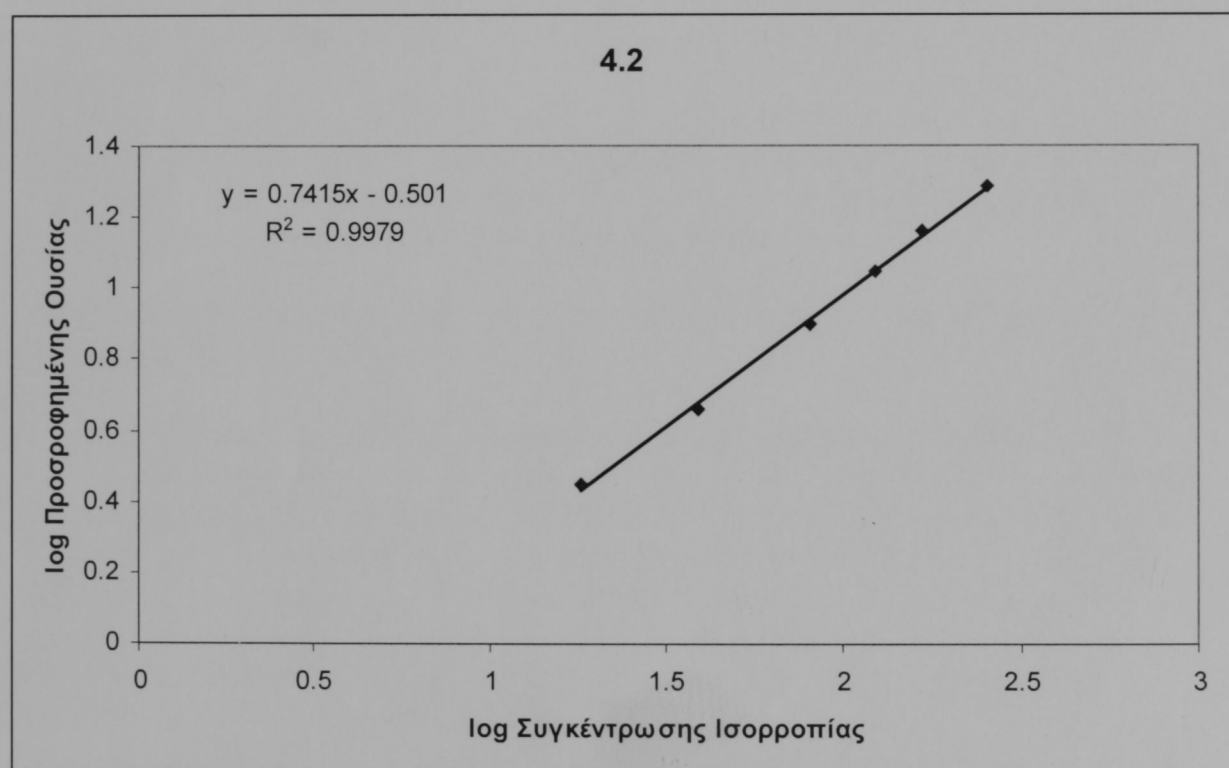
Γ.1.:Ισόθερμη προσρόφης δείγματος Swy-2



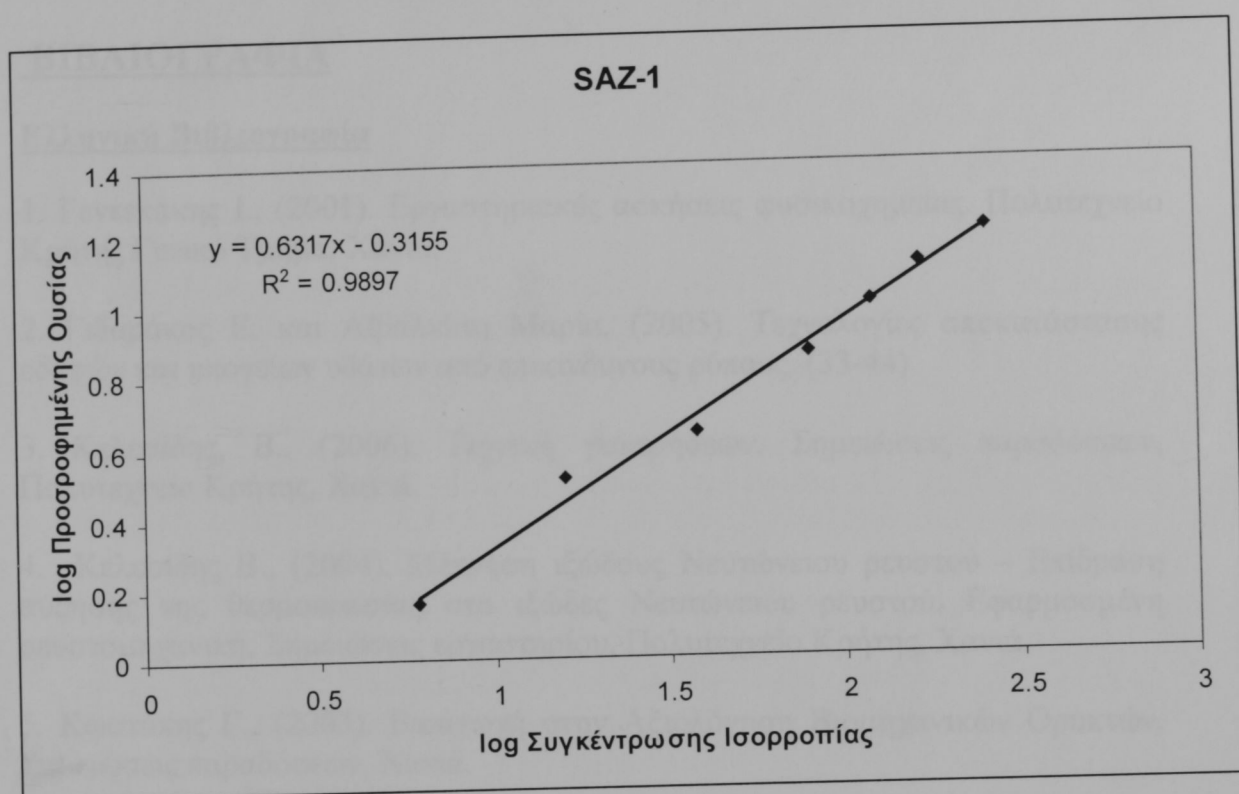
Γ.2.:Ισόθερμη προσρόφης δείγματος Zenith



Γ.3.:Ισόθερμη προσρόφης δείγματος Texas



Γ.4.:Ισόθερμη προσρόφης δείγματος 4.2



Γ.5.:Ισόθερμη προσρόφης δείγματος Saz-1

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γεντεκάκης Ι., (2001). Εργαστηριακές ασκήσεις φυσικοχημείας. Πολυτεχνείο Κρήτης Γενικό Τμήμα, Χανιά.
2. Γιδαράκος Ε. και Αϊβαλιώτη Μαρία, (2005). Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους. (33-44)
3. Κελεσίδης, Β., (2006). Τεχνική γεωτρήσεων. Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Κελεσίδης Β., (2004). Μέτρηση ιξώδους Νευτώνειου ρευστού – Επίδραση αύξησης της θερμοκρασίας στο ιξώδες Νευτώνειου ρευστού. Εφαρμοσμένη ρευστομηχανική, Σημειώσεις εργαστηρίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
5. Κωστάκης Γ., (2003). Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών. Σημειώσεις παραδόσεων, Χανιά.
7. Κωστάκης Γ., (1999). Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Σημειώσεις για τους φοιτητές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά.
8. Λέκκας Θ., (1996). Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδάτινων Πόρων. Αθήνα, 602-610,
9. Μιχαλάκης Α., (2004). Χρήση ελληνικού Λιγνίτη για την ρύθμιση των ρεολογικών και διηθητικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
10. Νικολαΐδης Π., (2005). Υδατική Χημεία Θεωρία μοντέλα και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Εκδόσεις Ζήτη.
11. Παπαδοπούλου Μ., (2000). Όργανα ρύθμισης & ελέγχου γεωτρήσεων. Αθήνα
12. Περδικάτσης Β. Πεντάρη Δ., (2003). Εργαστηριακές ασκήσεις Γεωχημείας. Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Εργαστήριο Ανοργάνου και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, Χανιά.
13. Σταμπολιάδης Η., (2001). Μηχανική των τεμαχιδίων. Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
13. Χατζηϊωάννου Θ., Κουπάρης Μ, (2002). Ενόργανη Ανάλυση. Εκδόσεις Μαυρομάτη, Αθήνα .
14. Wenderhorst R., (1975). Δομικά Υλικά. Εκδόσεις Γκιούρδας.

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. American Petroleum Institute Specifications 13A, (1993). Specification for drilling fluid materials.
2. American Petroleum Institute Specifications 13B-I, (2003). Recommended practice for field testing water-based drilling fluids.
3. Anirudhan T. Ramachandran, (2007). Surfactant - modified bentonite as absorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science*, 35, 276-281.
4. Atkins W., (1986). *Physical Chemistry*. New York W.h. Freeman (770-781).
5. Avena, M. J., L. K. Koopal, and W. H. van Riemsdijk, (1999). Proton binding to humic acids: Electrostatic and intrinsic interactions. *J. Colloid Interface Sci.* 217, 37-48.
6. Balkaş T., Ö. Bastürk , A.F. Gaines, I. Salihoğlu, A. Yilmaz, (1983). Comparison of five humic acids. *Fuel*, 62, 373-379.
7. Barnes H.A., (1997). Thixotropy – a review. *Journal of Non- Newtonian fluid mechanics*, 70, 1-33.
8. Bergaya F., Lagaly G. and Vayer M., (2006). Cation and anion exchange. *Handbook of clay science* edited by Bergaya F. Theng B.K.G, Lagaly G., 979-1001.
9. Bishop N., J. Madejova, P. Komadel, H. Fröchl, (2002). The influence on structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctraedral smectites. *Clay minerals* 37, 607-616.
10. Briggatti M.F., E. Galan and B.K.G. Theng, (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of clay science* edited by Bergaya F. B.K.G Theng, G. Lagaly, Amsterdam, 19-86.
11. Buleva, M. and I. Petkanchin, (1999). Interaction of humic substances with silica and alumina colloids: Adsorption and stability. *Electrooptical study. Colloids Surf., A* 151, 225-231.
12. Cancela, G. D., E. R. Taboada, F. J. Huertas, A. H. Laguna, and F. S. Rasero, (1996). Interaction of trialkyl phosphates with montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 44, 170-180.
13. Capasso S. E. Coppola P. Iovino S. Salvestrini C. Colella, (2007). Sorption of humic acids on zeolitic tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105, 324-328.

14. Celic Mehmet Sabri, (2004). Electrokinetic behavior of clay minerals. Clay surfaces Fundamental and Applications.
15. Chhabra, (2007). Bubbles, Drops, and particles in non-Newtonian fluids. CRC Taylor and Francis group.
16. Cho Y., Choi W.,(2002). Visible light - induced reactions of humic acids on TiO_2 . Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 148, 129-135.
17. Christidis G., A. Blum, D Eberl, (2006). Influence of layer charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. Applied clay Science 34 125-138.
18. Czimerova A., J. Bujdak, R. Dohrmann, (2006). Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. Applied clay Science 34 2-13.
19. Drever G., (1997). The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Upper Saddle River, N.J. :Prentice Hall.
20. Elfarissi, F. and E. Pefferkorn, (2000) . Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion. Colloids Surf., A 168, 1–12.
21. Felbeck G.T. Jr, (1970). Structural hypothesisi of soil humic acids, Soil science, 111, 42-53.
22. Grim, R.E. & Kulbicki, G. (1961). Montmorillonite:high temperature reactions and classification. Am. Miner. 56, 1329-1369.
23. Grim R.E. & Guven N. (1978). Bentonites: geology mineralogy and uses.. New York Amsterdam: Elsevier.
24. Harvey C.C. and G. Lagaly, (2006). Clays in industry, conventional applications. Handbook of clay science edited by Bergaya F. Theng B.K.G, Lagaly G. 506-508.
25. Jackson M.L. (1956), Soil chemical analysis advanced course. 127-139.
26. Kelessidis V, C. Tsamantaki, A. Michalakis, G. Christidis, P. Makri, C Papanicolaou, A. Foscolos, (2007 A). Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water- bentonite suspensions at high temperatures. Fuel 86 1112-1121.
27. Kelessidis V., C. Tsamantaki, P. Dalamarinis, (2007 B). Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite suspensions. Applied Clay Science, 38, 86-96.

28. Kelessidis V, G. Christidis, P. Makri, V. Hadjistamou, C. Tsamantaki, A. Michalakis, C Papanicolaou, A. Foscolos, (2007 Γ). Gelation of water-bentonite suspensions at high temperatures and rheological control with lignite addiction. *Applied Clay Science* 36 221-231.
29. Lagaly G. ,(2006). *Colloid Clay Science. Handbook of clay science* edited by Bergaya F. Theng B.K.G, Lagaly G.,141-245.
30. Laird D., (2006). Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied clay science*, 24, 74-97.
31. Lekkas S. ,T. Nikolaou A. Golfinopoulos S., (2006). Structural investigations of aquatic humic substances from different warersheds . *Samios Desalination*, 210, 125-137.
32. McKAY, (1996). Use of Absorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, New York, 133-141.
33. Michot J Laurent , Isabelle Bihannic , Katharina Porsch , Solange Maddi , Christophe Baravian , Julien Mougel , Pierre Levitz, (2004). Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. *Langmuir*, 20, 10829-10837.
34. Moore W., (1986). *Physical Chemistry*. London Longman.
35. Mortensen J.L.,(1965). Partial extraction of organic matter. *Methods of soil analysis part II,Chemical and microbiological properties American Society of Agronomy, Madison USA*, 1140-1408.
35. Neal, C. & Cooper D.M., (1983) Extended version of Gouy-Chapman electrostatic theory applied to the exchange behaviour of clay in natural warers. *Clays clay minerals* 31 367-386.
- 36.. Odom I.E., (1984). Smectite clay minerals:properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 311, No. 1517, *Clay Minerals: Their Structure, Behaviour and Use* , 391-409 .
37. Palmer L, Eggins R Coleman. (2002). The effect of operational parameters on the photocatalytic degration of humic acid. *M Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 148, 137-143.
38. Rammos- Tejada M.M., J. de Vicente, A. Ontiveros, J.D.G Duran, (2001). Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. rheology* 1159-1172
39. Salman Mahmoud, Bassam El-Eswed, Fawwaz Khalili, (2007). Adsorption of Humic acid on Bentonite. *Applied Clay Science*, 38, 51-56 .

40. Samios S, T. Lekkas, A. Nikolaou and S. Golfinopoulos. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. *Desalination*, 210, 125-137.
41. Scholwalter W., (1978). *Mechanics of Non-Newtonian Fluids*. Pergamon Press, 138.
42. Stefanova M, D. Velinova, S.P. Marinov and R. Nikova, (1993). The composition of lignite humic acids, *Fuel* 72, 681-684.
43. Stevenson F. J., (1994). *Humus chemistry : genesis, composition, reactions*", New York :Wiley .
44. Stumm W. (1992). *Aquatic surface chemistry : chemical processes at the particle- water interface*. A Wiley-Interscience publication.
45. Su Chia – Chi and Shen Yun- Hwei, (2005). Preparation and dispersive behaviors of reduced charge smectite. *Colloids and surfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects*, 259, 173-17.
46. Weaver C.E. & Pollard L.D., (1973). *The chemistry of clay minerals*. New York, Amsterdam: Elsevier.
47. Wiszniowski J., Robert D. Gorska J. Miksch K Weber J., (2002). Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂ Part I: Discussion of adsorption and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 152, 267-273.
48. Ziechman W.,(1994). *Humic Substances*. Mannheim: Wissenschaftsverlag.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

www.s.andb.gr

www.ima-na.org

