



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده عمران و معماری

گروه عمران

بررسی آزمایشگاهی حرکت نانو سیالات در محیط متخلخل یک بعدی

فرزاد دانشگر

(۸۹۰۱۷۲۴)

استاد راهنما

دکتر سید فضل الله ساغروانی

تابستان ۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده عمران و معماری
گروه عمران

بررسی آزمایشگاهی حرکت نانو سیالات در محیط متخلخل یک بعدی

دانشجو: فرزاد دانشگر

استاد راهنما

دکتر سید فضل الله ساغروانی

استاد مشاور

مهندس محسن گلزار

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۱۳۹۲

تقدیم به

مادر فداکارم،

پدر دلسوزم

و

همسر مهربانم

تقدیر از از جناب آقای دکتر ساغوانی که بار، نمودهای بی‌دینشان من رایاری کردند.

مشکر از جناب آقای دکتر احمدی که در دوران مدیریت ایشان آزمایشگاه نانوسیالات تأسیس شد، از

جناب آقای مهندس گلزار که در تمام مدت انجام آزمایشات همواره همراه من بودند و همچنین از جناب

آقای مهندس مظفری که در طراحی سیستم آزمایشگاهی من رایاری نمودند.

تعهدنامه

اینجانب فرزاد دانشگر دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی عمران گرایش سازه‌های هیدرولیکی دانشکده عمران و معماری دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی آزمایشگاهی حرکت نانوسیالات در محیط‌های متخلخل یک‌بعدی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر ساغروانی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده و از صحت اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مراجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی مورد استفاده قرار نگرفته است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « *Shahrud University of Technology* » به چاپ خواهد رسید.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است. اصل رازداری، و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحوی مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

فناوری نانو به عنوان یکی از دستاوردهای علم نانو توانسته است بتدریج جایگاه تازه‌ای در تولید محصولات نو داشته باشد. بر این اساس همزمان با گسترش جنبه‌های مختلف نانو فناوری، این فناوری توانسته در حیطه محیط‌زیست قابلیت‌های بالایی را از خود نشان دهد. یکی از انواع محصولات این فناوری که کاربردهای زیست‌محیطی نیز دارد نانو ذرات است. در میان انواع مختلف نانو ذرات به آن دسته‌ای که کاربردهای مهندسی دارند نانو ذرات مهندسی گفته می‌شود.

در میان انواع نانو ذرات مهندسی که تا به حال مورد استفاده قرار گرفته‌اند، ترکیبات مختلف نانو ذرات آهن کاربردهای فراوانی دارند، این مواد می‌توانند در فرآیندهای درجای حذف آلودگی‌ها مورد استفاده قرار گیرند. از مزایای استفاده از نانو ذرات آهن در فرآیندهای درجا این است که می‌توان آنها را مستقیماً به درون محیط تزریق کرد، بنابراین اطلاع از چگونگی حرکت آنها امری ضروری به نظر می‌رسد. در این پایان‌نامه حرکت نانو ذرات اکسید آهن (III) پوشش داده شده با پلی‌اکریلیک اسید (PAA) را در ستون استوانه‌ای مورد بررسی قرار داده‌ایم و با استفاده از نتایج آن‌ضریب پراکندگی (D) و پراکندگی‌پذیری طولی (α) را محاسبه نموده‌ایم و در نهایت با استفاده از پارامترهای محاسبه شده و جایگذاری در پاسخ‌های تحلیلی معادلات انتقال - پخش، نتایج را با یکدیگر مقایسه کرده‌ایم. در ادامه برای ورود اثر جذب به معادلات انتقال - پخش ضریب جذب را با استفاده از ایزو ترم خطی فرندلیخ محاسبه کرده و با جاگذاری در معادلات انتقال - پراکندگی نتایج حاصله را با نتایج آزمایشگاهی مجدداً مقایسه کرده‌ایم.

مقاله مستخرج شده از این پایان نامه

ساغروانی س.ف، دانشگر ف، گلزار م، (۱۳۹۱). بهینه‌سازی نسبت *PAA* به منظور پایداری فاز مایع نانو ذرات اکسید آهن (*III*) [همایش] // هفتمین کنفرانس ملی عمران، زاهدان .

۱.....	فصل اول: مقدمه
۲.....	۱-۱ مختصری در ارتباط با فناوری نانو
۳.....	۲-۱ عناصر پایه در فناوری نانو
۴.....	۳-۱ فناوری نانو و دستاوردهای زیست محیطی
۵.....	۴-۱ طرح مسئله و تعریف موضوع پایان نامه
۶.....	۵-۱ ساختار پایان نامه
۸.....	فصل دوم: مروری بر تحقیقات پیشین
۹.....	۱-۲ آشنایی با روشهای پاکسازی
۹.....	۱-۱-۲ جاذبه و واکنش غیردرجا
۱۰.....	۲-۱-۲ جاذبه و واکنش درجا
۱۰.....	۲-۲ نانو ترکیبات آهن
۱۰.....	۱-۲-۲ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی
۱۵.....	۲-۲-۲ نانو ذرات اکسید آهن (نانو ذرات مغناطیسی)
۱۹.....	۳-۲ معرفی پارامترهای حاکم بر حرکت
۲۰.....	۱-۳-۲ کلوخهای شدن و تاثیر پتانسیل زتا
۲۳.....	۲-۳-۲ اندرکنش ذرات و دانه های محیط

۲۴ ۳-۳-۲ شاخص‌های شیمیایی محیط
۲۵ ۴-۳-۲ فرآیندهای راهیابی به محیط
۲۵ ۵-۳-۲ کاتالیزرها
۲۷ ۶-۳-۲ پوشش‌دادن
۳۰ ۴-۲ معرفی مدل‌های آزمایشگاهی
۳۰ ۱-۴-۲ مدل یک‌بعدی
۳۳ ۲-۴-۲ مدل دو‌بعدی
۳۶ فصل سوم: معادلات، مواد و روش‌ها
۳۷ ۱-۳ معادلات ریاضی حاکم بر پدیده انتقال - پخش
۳۷ ۱-۱-۳ انواع فازهای مایع بر اساس نحوه انتقال
۳۸ ۲-۱-۳ انواع فرآیندهای انتقال و پخش
۳۹ ۳-۱-۳ فرآیند همرفت یا جابه‌جایی
۴۰ ۴-۱-۳ فرآیند پخشیدگی مولکولی
۴۱ ۵-۱-۳ فرآیند پخشیدگی مکانیکی
۴۳ ۶-۱-۳ مولفه‌های شار انتقال - پخش در مختصات کارتیزین
 ۷-۱-۳ معادلات دیفرانسیلی ماده حل شده در محیط متخلخل بدون جذب و تجزیه در حالت کلی
۴۴

- ۴۶..... ۳-۱-۸ معادلات دیفرانسیلی ماده حل شده در محیط متخلخل در حالت یک‌بعدی
- ۴۸..... ۳-۱-۹ ایزوترم فرندلیخ
- ۴۹..... ۳-۱-۱۰ منحنی *BTC*
- ۵۱..... ۳-۱-۱۱ پاسخ تحلیلی معادله انتقال- پخش در حالت یک‌بعدی
- ۵۲..... ۳-۱-۱۲ معرفی متد *Brigham* برای تعیین ضریب پراکندگی مکانیکی
- ۵۴..... ۳-۱-۱۳ تئوری *CFT*
- ۵۵..... ۳-۲ مواد
- ۵۵..... ۳-۲-۱ نانوذرات اکسید آهن
- ۵۶..... ۳-۲-۲ پلیاکریلیکاسید
- ۵۷..... ۳-۲-۳ محیط متخلخل
- ۵۸..... ۳-۲-۴ تعیین نفوذپذیری آب در محیط متخلخل
- ۵۹..... ۳-۲-۵ تعیین نفوذپذیری نانو سیال در محیط متخلخل
- ۵۹..... ۳-۲-۶ تعیین چگالی و وسیکوزیته دینامیکی نانو سیال
- ۶۱..... ۳-۳ روشها
- ۶۱..... ۳-۳-۱ آزمایش نشست (بررسی پایداری نانو ذرات پوشش داده شده)
- ۶۲..... ۳-۳-۴ آزمایش حرکت در محیط یک‌بعدی
- ۶۶..... فصل چهارم: نتایج و بررسی آنها

۶۷	۱-۴ نتایج آزمایش نشست
۷۲	۲-۴ نتایج آزمایش یک‌بعدی
۷۶	۳-۴ تعیین ضریب پراکنندگی با استفاده از نتایج آزمایش یک‌بعدی
۸۰	۴-۴ مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حل تحلیلی
۸۸	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۸۹	۱-۵ نتیجه‌گیری
۹۰	۲-۵ پیشنهادات
۹۱	منابع و مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۰-۱: الف) عکس TEM نانو ذرات روی. ب) عکس ESEM نانو کپسول‌های پلی اتیلن گلیکول
ج) عکس TEM از نانو لوله‌های تیتانیوم ۴
- شکل ۰-۲: عکس میکروگرافی از نانوسیم در مقابل تار موی انسان ۵
- شکل ۲-۱: تصویر شماتیک از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در هنگام کاهش ترکیبات کلردار و جذب فلزات سنگین. ۱۲
- شکل ۲-۲: تصویر تهیه شده از نانو ذرات آهن توسط TEM (Li, et al., 2006) ۱۴
- شکل ۲-۳: جمع آوری نانوذرات Fe₃O₄/HA با آهنربای دستی (Peng, et al., 2011) ۱۷
- شکل ۲-۴: تغییرات پتانسیل زتا در pH های متفاوت محلول با غلظت ۱۰ gr/l nZVI (Zhang, et al., 2006) ۲۲
- شکل ۲-۵: تغییرات پتانسیل زتا در مقابل غلظت (Saleh, et al., 2008) ۲۳
- شکل ۲-۶: نانوذرات آهن فعال شده در حال عبور از درون ماسه سیلکاتی (A)t=1 min, (B)t=5 min (Saleh, et al., 2007) ۲۴
- شکل ۲-۷: واکنش TCE با آهن و آهن بهبود یافته با پالادیم (Zhang, et al., 1997) ۲۶
- شکل ۲-۸: پوشش دهنده‌ها و روشهای مختلف پایدار کردن nZVI ها ۲۸
- شکل ۲-۹: تصویر شماتیک از نحوه احاطه نانو ذرات آهن توسط
a: پلی اکریلیک اسید b: کربوکسیمتیل سلولز (Lin, et al., 2009) ۲۹

- شکل ۲-۱۰: نتایج آزمایش نشست انواع $nZVI$ های پوشش داده شده در مقابل $nZVI$ پوشش داده نشده
 (Cirtiu, et al., 2001) نتایج نشست $nZVI$ در درصدهای مختلف حجمی PAA (Lin, et al., 2009) ۲۹
- شکل ۲-۱۱: نمودار BTC برای حرکت نانو ذرات پوشش داده شده در ماسه و ماسه
 حرارت دیده (Kanel, et al., 2007) ۳۱
- شکل ۲-۱۲: نمودار BTC نانو ذرات پوشش داده شده سطحی با PAA و CMC در مقابل نانو ذرات پوشش-
 داده نشده در سرعت های مختلف (Lin, et al., 2009) ۳۱
- شکل ۲-۱۳: تاثیر مقادیر یونی بر روی حرکت نانو $nZVI$ های
 پوشش داده شده (Lin, et al., 2009) ۳۲
- شکل ۲-۱۴: حرکت نانو ذرات اکسید تیتانیوم پوشش داده شده با بهبود دهنده سطحی آنیونی
 (Triron x-100) و غیر آنیونی (SDBS) (Godinez, et al., 2010) ۳۳
- شکل ۲-۱۵: نمودار BTC برای (a) نانو ذرات روی (b) نانو ذرات روی
 پوشش داده شده (Petosa, et al., 2012) ۳۳
- شکل ۲-۱۶: تصویر شماتیک از محفظه آزمایش (Kanel, et al., 2008) ۳۴
- شکل ۲-۱۷: نتایج آزمایش حرکت ماده ردیاب، $nZVI$ و $S-nZVI$ (Kanel, et al., 2008) ۳۵
- شکل ۳-۱: حجم معیار مکعبی برای نشان دادن شار ورودی و خروجی ۴۵
- شکل ۳-۲: پراکندگی طولی یک ردیاب در حین عبور از یک ستون محیط متخلخل ۴۹
- شکل ۳-۳: تصویر شماتیک از تاثیر پراکندگی هیدرودینامیکی ۵۰

شکل ۳-۴: منحنی *BTC* در محل خروجی ۵۱

شکل ۳-۵: تصویر شماتیک از سیستم طراحی شده ۶۴

شکل ۳-۶: تصویر سیستم نهایی طراحی شده ۶۵

شکل ۴-۱: نمونه‌های جمع آوری شده در محل خروجی آزمایش یک‌بعدی ۷۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: آلودگی‌های قابل حذف توسط نانوذرات آهن (Zhang, 2003) ۱۳
- جدول ۲-۲: برخی آلودگی‌های حذف شده توسط $nZVI$ ها ۱۵
- جدول ۳-۲: برخی آلودگی‌های حذف شده توسط نانو ذرات مغناطیسی ۱۹
- جدول ۱-۳: مشخصات فنی PAA ۵۷
- جدول ۲-۳: نتایج آزمایش نفوذپذیری آب در محیط متخلخل ۵۸
- جدول ۳-۳: تعیین نفوذپذیری نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید) ۵۹
- جدول ۴-۳: تعیین چگالی نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید) ۶۰
- جدول ۵-۳: تعیین ویسکوزیته دینامیکی برای غلظتهای مختلف ۶۱
- جدول ۱:۲ (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید) ۶۱
- جدول ۳-۶: میزان مواد مصرف شده برای ساخت امولسیون نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید) ۶۲
- جدول ۱-۴: محاسبه میزان نشست بر اساس قانون استوکس به مدت سه ساعت ۷۲
- جدول ۲-۴: جدول مقادیر محاسبه شده برای ضریب پراکندگی و پراکندگی پذیری طولی ۸۰
- جدول ۳-۴: مقادیر محاسبه شده برای ضریب توزیع و ضریب کندسازی ۸۳

فهرست نمودارها

- نمودار ۱-۳: نتایج آزمایش پراکنش پرتو ایکس آهن سه ظرفیتی ۵۵
- نمودار ۲-۳: توزیع ذرات نانو در فاز جامد ۵۶
- نمودار ۳-۳: منحنی دانه‌بندی محیط متخلخل ۵۷
- نمودار ۱-۴: توزیع ذرات در فاز مایع 20 ppm برای نسبت ۱:۲ ۶۷
- نمودار ۲-۴: توزیع ذرات در فاز مایع 100 ppm برای نسبت ۱:۲ ۶۸
- نمودار ۳-۴: توزیع ذرات در فاز مایع 500 ppm برای نسبت ۱:۲ ۶۸
- نمودار ۴-۴: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غلظت 20 ppm در نسبت‌های مختلف *PAA* ۶۹
- نمودار ۵-۴: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غلظت 100 ppm در نسبت‌های مختلف *PAA* ۶۹
- نمودار ۶-۴: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غلظت 500 ppm در نسبت‌های مختلف *PAA* ۷۰
- نمودار ۷-۴: مقایسه نتایج تست نانو سیال به همراه *PAA* و بدون *PAA* ۷۰
- نمودار ۸-۴: نتایج آزمایشات پتانسیل زتا برای غلظت‌های مختلف نانو سیال ساخته شده ۷۱
- نمودار ۹-۴: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 20 ppm در هدهای مختلف ۷۳
- نمودار ۱۰-۴: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 100 ppm در هدهای مختلف ۷۳

- نمودار ۱۱-۴: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 500 ppm در هدهای مختلف ۷۴
- نمودار ۱۲-۴: نمودار *BTC* در سرعت‌های مختلف برای غلظت 20 ppm ۷۵
- نمودار ۱۳-۴: نمودار *BTC* در سرعت‌های مختلف برای غلظت 100 ppm ۷۵
- نمودار ۱۴-۴: نمودار *BTC* در سرعت‌های برای غلظت 500 ppm ۷۶
- نمودار ۱۵-۴: نمودار *BTC* در هدهای مختلف برای غلظت 20 ppm بر اساس معادلات بی‌بعد شده ۷۷
- نمودار ۱۶-۴: نمودار *BTC* در هدهای مختلف برای غلظت 100 ppm بر اساس معادلات بی‌بعد شده ۷۷
- نمودار ۱۷-۴: نمودار *BTC* در هدهای مختلف برای غلظت 500 ppm بر اساس معادلات بی‌بعد شده ۷۸
- نمودار ۱۸-۴: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۵ سانتیمتر ۸۱
- نمودار ۱۹-۴: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۱۵ سانتیمتر ۸۲
- نمودار ۲۰-۴: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۲۵ سانتیمتر ۸۲
- نمودار ۲۱-۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۵ سانتیمتر و برای غلظت 20 ppm ۸۳
- نمودار ۲۲-۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۱۵ سانتیمتر و غلظت 20 ppm ۸۴

نمودار ۴-۲۳: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۲۵ سانتیمتر و غلظت 20 ppm ۸۴

نمودار ۴-۲۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۵ سانتیمتر و برای غلظت 100 ppm ۸۵

نمودار ۴-۲۵: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۱۵ سانتیمتر و برای غلظت 100 ppm ۸۵

نمودار ۴-۲۶: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۲۵ سانتیمتر و برای غلظت 100 ppm ۸۶

نمودار ۴-۲۷: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۵ سانتیمتر و برای غلظت 500 ppm ۸۶

نمودار ۴-۲۸: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۱۵ سانتیمتر و برای غلظت 500 ppm ۸۷

نمودار ۴-۲۹: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب

و با در نظر گرفتن اثر جذب برای هد ۲۵ سانتیمتر و غلظت 500 ppm ۸۷

فصل اول

مقدمه

امروزه فناوری نانو به عنوان اصلی‌ترین دست‌آورد علم نانو به تدریج توانسته است جایگاه تازه‌ای در تولید محصولات نو داشته باشد. بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه، برنامه‌هایی را در سطح ملی برای پشتیبانی از فعالیتهای تحقیقاتی و صنعتی این فناوری تدوین و اجرا می‌نمایند. در بخشی از این کشورها، در چند سال اخیر اقدامات قابل توجهی از طرف دولت‌ها برای سرعت بخشیدن به توسعه فناوری نانو صورت گرفته و فعالیت‌هایی که تا قبل از این به صورت خودجوش توسط محققان انجام می‌گرفته است، با تشویق و حمایت‌های مستقیم دولت‌ها ادامه یافته‌اند.

معیار توسعه پایدار به عنوان راهکار اساسی برای توسعه جوامع در زمینه‌های مختلف مد نظر تمامی کشورهای پیشرفته قرار گرفته، از این رو استفاده از فناوری‌های نوین با راندمان بالاتر، زمان و هزینه کمتر امری ضروری به نظر می‌رسد. فناوری نانو به دلیل قابلیت بالای خود در تعیین و کنترل محدوده وسیعی از منابع آلوده کننده تاثیر قابل ملاحظه‌ای در ایجاد و رفع مسائل زیست محیطی دارد. از طرفی نیز این فناوری، پتانسیل لازم جهت کمینه کردن مواد زائد در تولید محصولات و رفع منابع آلوده کننده موجود در آب و هوا را دارا می‌باشد.

۱-۱ مختصری در ارتباط با فناوری نانو

نیم قرن پیش، فیمن^۱ متخصص کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل، درس‌خوانی معروف خود در سال ۱۹۵۹ با عنوان " آن پایین فضای بسیاری هست"^۲ به بررسی بعد رشد نیافته علم مواد پرداخت. فیمن در ذهن خود یک **دکتر مولکولی** تصور کرد که صدها بار از یک سلول منحصر به فرد کوچکتر است و می‌تواند به بدن انسان تزریق شود و درون بدن برای انجام کاری یا مطالعه و تایید سلامتی سلول‌ها و یا انجام اعمال ترمیمی و به طور کلی برای نگهداری بدن در سلامت کامل به سیر بپردازد. **فناوری نانو به**

^۱ Feynman

^۲ There is plenty of room in the bottom

معنای ساخت اتم ها یا مولکول ها جهت تولید مواد ، دستگاه ها و تکنولوژی های جدید است . به عبارت دیگر فناوری نانو ، ساخت مواد در مقیاس نانو می باشد. فناوری نانو پتانسیل بالقوه‌ای در تغییر و تحول هر چیزی در محیط را دارد. از این رو کاربرد آن در حوزه‌های مختلف غذا، دارو، تشخیص پزشکی بیوتکنولوژی، الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، مواد، هوافضا، امنیت ملی و محیط‌زیست افزایش چشمگیری داشته است (ستاد ویژه فناوری نانو، ۱۳۹۰).

۱-۲ عناصر پایه در فناوری نانو

تفاوت اصلی فناوری نانو با فناوریهای دیگر در مقیاس مواد و ساختارهایی است که در این فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته تنها کوچک بودن اندازه مواد در این مقیاس قرار می‌گیرد، اما این خود می‌تواند خصوصیات ذاتی آنها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت، خوردگی و ... را دستخوش تغییرات کند. در این فناوری در حقیقت، این عناصر پایه هستند که معیار طبقه‌بندی محسوب می‌شوند. عناصر پایه در حقیقت همان عناصر نانومقیاسی هستند که خواصشان در مقیاس بزرگتر تفاوت می‌کند. عناصر پایه مختلفی در حوزه نانو فناوری وجود دارد، در ادامه به معرفی سه تا از اصلیترین این عناصر می‌پردازیم (ستاد ویژه فناوری نانو، ۱۳۹۰).

(۱) اولین و مهمترین عنصر پایه، نانوذره است. منظور از نانوذره، همانگونه که از نام آن مشخص

است، ذراتی است که دارای ابعاد نانومتری در حداقل یک بعد هستند.

(۲) دومین عنصر پایه، نانوکپسولها هستند. همان طوری که از اسم آن مشخص است، کپسولهایی

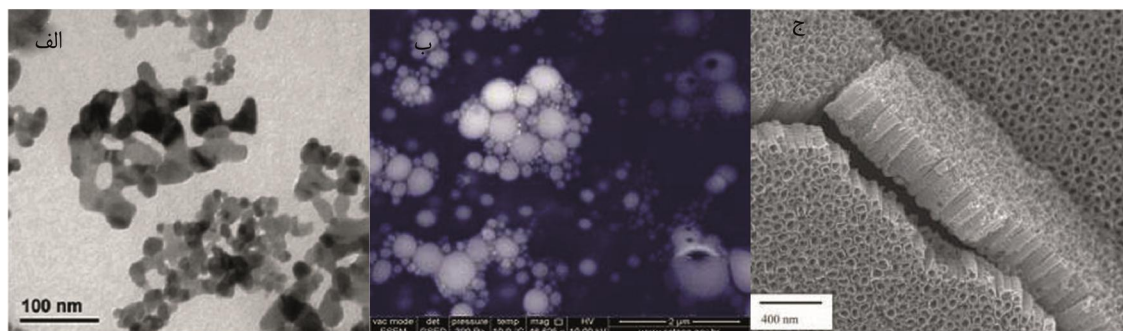
هستند که قطر نانومتری دارند. سالهاست که نانوکپسولها در طبیعت تولید می‌شوند؛

مولکولهای موسوم به فسفولیپیدها که یک سر آنها آبگریز و سر دیگر آنها آبدوست است، خود

به خود کپسولهایی را تشکیل می‌دهند که قسمتهای آبگریز مولکول در درون آنها واقع

می‌شود و از تماس با آب محافظت می‌شود.

۳) عنصر پایه بعدی نانولوله‌های کربنی است. این عنصر در سال ۱۹۹۱ در شرکت ان ای سی^۱ کشف شدند و در حقیقت لوله‌هایی هستند که از تغییر در ساختار لوله‌های گرافیتی حاصل می‌شوند.

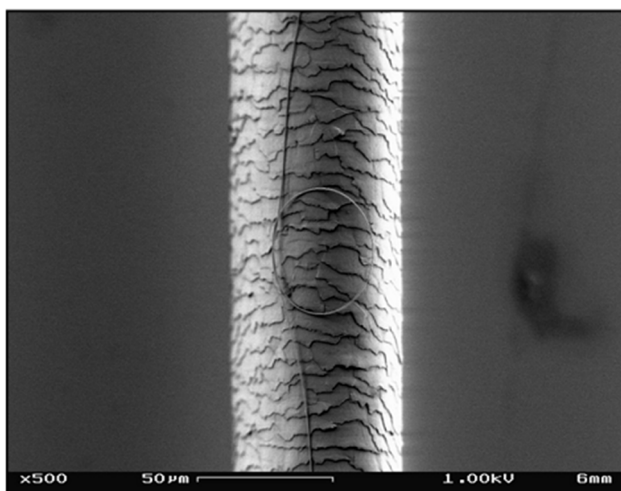


شکل ۱-۰: الف) عکس TEM نانو ذرات روی. ب) عکس ESEM نانو کپسولهای پلی اتیلن گلیکول ج) عکس TEM از نانو لوله‌های تیتانیوم

۳-۱ فناوری نانو و دست‌آوردهای زیست محیطی

تجارت فناوری نانو روز به روز در حال پیشرفت است و پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۱۵ این تجارت دارای بازاری با ارزش یک‌تریون دلار باشد. بر طبق تعریف سازمان ملی ابتکارات فناوری نانو آمریکا و سازمان استاندارد انگلستان ماده‌ای می‌تواند در دسته نانوفناوری قرار گیرد که جزء یا اجزا تشکیل دهنده آن دارای حداقل یک بعد با اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوفناوری توانسته نقش مهمی در گسترش روشهای نو به منظور تولید محصولات نو و حتی جایگزین کردن محصولات و تجهیزات موجود از طریق بهسازی ساختاری داشته باشد. مشخصا تولید محصولات جدید می‌تواند پرسش‌های فراوانی را نیز به همراه داشته باشد، پرسش‌هایی از این قبیل که آیا این محصولات می‌توانند آثار مخربی بر محیط‌زیست زندگی بشر داشته باشند یا خیر؟! (Petosa, et al., 2012).

^۱ NEC



شکل ۲-۰: عکس میکروگرافی از نانوسیم در مقابل تار موی انسان

همزمان با گسترش جنبه‌های مختلف نانو فناوری، این فناوری توانسته در حیطه محیط‌زیست قابلیت‌های بالایی را از خود نشان دهد. در واقع این فناوری این توانایی را دارد که علاوه بر تولید محصولاتی که آسیبی برای محیط زیست ندارند محصولاتی نیز تولید کند که آسیب‌های محیط زیست را نیز از بین ببرند. نانو فناوری از طرق مستقیم (مانند حذف و نگهداری) و غیر مستقیم (شناسایی) دارای کاربردهای محیط‌زیستی می‌باشد. در کل کاربردهای محیط‌زیستی فناوری نانو را می‌توان در سه محتوی تقسیم بندی کرد (Trantnyek, et al., 2006).

- (۱) بررسی و کنترل تولیدات فناوری نانو برای سلامت اکوسیستم موجودات زنده.
- (۲) کنترل یا از بین بردن ذرات آلوده‌شده و آلوده‌کننده برای محیط زیست.
- (۳) حسگرهایی برای بررسی عوامل زیست محیطی.

۴-۱ طرح مسئله و تعریف موضوع پایان‌نامه

همانطور که می‌دانیم از ابتدای زندگی بشر تاکنون آب اهمیت خود را به عنوان منبع تامین انرژی و عنصر اساسی در تولید محصولات کشاورزی و صنعتی حفظ کرده است. همچنین می‌دانیم که

اصلی‌ترین منبعی که وظیفه‌ی حفظ آب را دارد خاک است. روند رو به رشد صنعتی شدن و ورود انواع پسابهای صنعتی و غیرصنعتی (که حتی دیگر می‌تواند پسابهای حاصل از فناوری نانو باشد) به درون محیط‌های زیرزمینی یکی از بحران‌های پیش‌رو محسوب می‌شود. از طرفی با توجه به نوپا بودن نانوفناوری و در نتیجه ناشناخته بودن محصولات آن، ضرورت تحقیق و بررسی در ارتباط با محصولات این فناوری احساس می‌شود. یکی از محصولات نانوفناوری که کاربردهای محیط‌زیستی نیز دارد نانو ذرات است. از جمله کاربردهای نانوذرات استفاده از آنها برای حذف آلودگی‌های محیط‌های زیرزمینی (آب و خاک) است. در فرآیند استفاده از نانوذرات در محیط‌های زیرزمینی یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها تحرک نانوذرات درون محیط است. با توجه به چالش ذکر شده، پایان‌نامه حاضر با موضوع بررسی حرکت نانو سیالات در محیط متخلخل یک‌بعدی پیشنهاد شد. بطور خلاصه در این پایان‌نامه هدف، بررسی چگونگی حرکت نانو ذرات هنگام ورود به محیط‌های متخلخل (زیر زمینی) با توجه به مکانیسم درجا می‌باشد. برای رسیدن به این هدف حرکت نانو سیالات در محیط متخلخل یک‌بعدی را در لوله استوانه‌ای ۳۸ سانتی‌متری مورد بررسی قرار داده و با تغییر دو پارامتر غلظت و سرعت، تاثیر آنها بر فرآیند انتقال نانو سیالات مطالعه شده است. در انتها نتایج به دست آمده را با نتایج حاصل از حل تحلیلی معادلات انتقال - پخش مقایسه کرده‌ایم. در این مطالعه همچنین سعی شده تا تاثیر فرآیند جذب در هنگام حرکت نانو سیالات در محیط‌های زیر زمینی مورد بررسی قرار گیرد.

۱-۵ ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه شامل چهار فصل می‌باشد که در پی آن منابع و مراجع تحقیق ارائه خواهد شد. در فصل اول به تعریف مسئله، ضرورت انجام تحقیق و همچنین روند انجام پایان‌نامه پرداخته شده است. در فصل دوم به مروری بر مطالعات پیشین انجام شده در حیطه هدف طرح شده اشاره شده است. فصل سوم به معادلات ریاضی حاکم بر پدیده انتقال - پخش و همچنین به مواد و روشهای مورد استفاده اختصاص

یافته است و در نهایت در فصل چهارم نتایج حاصله به تفصیل بیان شده و در انتهای فصل نیز خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده به صورت موردی بیان گردیده‌اند .

از ویژگی‌های مثبت این پایان‌نامه می‌توان به :

- ✓ انجام تمام آزمایشات و بررسی‌های اولیه به منظور اطمینان از صحت نتایج آزمایشات نهایی.
- ✓ استفاده از مدل آزمایشگاهی با ابعاد مناسب با توجه به خصوصیات جریان زیرزمینی.
- ✓ مقایسه نتایج آزمایشات با نتایج حاصل از حل تحلیلی.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات پیشین

پیشگفتار

تاکنون استفاده‌های مختلفی از محصولات نانو فناوری در زمینه محیط زیست شده است. افزایش روز افزون تولید این مواد در مقایسه‌های کلان و تمایل روزافزون مصرف‌کنندگان به استفاده از این مواد سبب می‌شود که خواسته یا ناخواسته این مواد وارد چرخه حیات سیاره ما شوند و مشخصاً بر آن تاثیرگذارند. این فصل به معرفی انواع ترکیبات نانوذرات آهن و کاربردهای محیط‌زیستی آنها خصوصاً در زمینه پالایش آلودگی‌ها در محیط‌های زیرزمینی با استفاده از روشهای درجا اختصاص یافته و همچنین چالش‌های روبرو در استفاده از این روشها معرفی شده‌اند.

۲-۱ آشنایی با روش‌های پاکسازی

از جمله توانایی‌های فناوری نانو پاکسازی آلاینده‌های آبهای زیرزمینی با استفاده از نانو ذرات می‌باشد که بازده و راندمان قابل توجهی را از خود نشان داده است. در این زمینه آنچه اهمیت دارد مکانیزم استفاده از این نانو ذرات است. دو مکانیزم مورد توجه که از فناوری نانو در آنها استفاده می‌شود عبارتند از جاذبه و واکنش درجا و جاذبه و واکنش غیردرجا (Trantnyek, et al., 2006).

۲-۱-۱ جاذبه و واکنش غیردرجا

در این مکانیزم عملیات پاکسازی پس از انتقال مواد آلوده کننده به مکان مطمئن انجام می‌شود؛ به عنوان مثال آب‌های زیرزمینی آلوده به سطح زمین پمپ شده و پاکسازی آنها در راکتورهای واقع در سطح زمین انجام می‌شود. یک نمونه مهم در این زمینه ¹SAMMS است. این روش سبب ایجاد موادی با سطح ویژه بسیار بالایی شود ($1000\text{ m}^2/\text{gr}$). خصوصیات جذبی این مواد را می‌توان به گونه‌ای تنظیم کرد

¹ Self-assembled monolayers on mesoporous supports

که آلاینده‌های خاص مانند جیوه^۱، کرومات^۲، آرسنات^۳، پتروکنات^۴ و سلنیت^۵ را به خود جذب کند. پلیمرهای درختگونه نوع دیگری از نانو ساختارها هستند که پتانسیل تصفیه آلاینده‌ها را در بردارند. این نانو ساختارها برای حذف ca^{2+} و pb^{2+} از خاک مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این دو نوع نانو ساختار جاذب که در فرآیندهای غیردرجا استفاده می‌شوند، می‌توانند مواد پرخطر را در غلظت بالایی در سطح خود جمع کنند.

۲-۱-۲ جاذبه و واکنش درجا

تزیق درجای آلاینده‌ها بر سایر روشها ارجحیت دارد، زیرا این روش از دیگر روشها اقتصادی‌تر است. البته روشهای تصفیه درجا نیازمند تداخل میان آلاینده‌ها و پاک‌کننده‌هاست که این خود مانع اصلی توسعه و گسترش این نوع فناوری است. به دلیل امکان تزیق نانو ذرات (واکنشی یا جذبی) در محیطهای متخلخل مثل خاکها و رسوبات محیطهای آبی، این روشها از پتانسیل بالایی برخوردار هستند. در روشهای درجا یکی از فرآیندهای زیر باید انتخاب شود.

✓ ایجاد ناحیه واکنشی درجا با نانو ذراتی که تقریباً بی حرکت هستند.

✓ ایجاد توده ذرات واکنشی که در مناطق آلوده حرکت می‌کنند.

۲-۲ نانو ترکیبات آهن

۱-۲-۲ نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

آهن صفر ظرفیتی صرف نظر از اندازه به عنوان یک دهنده الکترون، تمایل فراوانی به آزاد کردن الکترون خود در محیطهای آبی دارد (Zhang, et al., 2006). اولین استفاده از عنصر آهن در

¹ Mercury

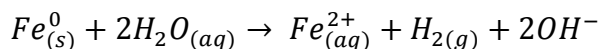
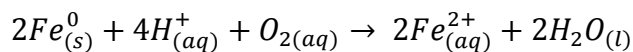
² Chromate

³ Arsenate

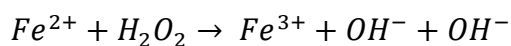
⁴ Pertechnetate

⁵ Selenit

فرآیندهای درجا به این صورت بوده است که ترانشه‌ای در دل زمین در مسیر حرکت سفره آب زیرزمینی حفر می‌کردند و درون آن را با میکروذرات آهن پر می‌کردند. این ذرات به عنوان فیلتری در مسیر حرکت جریان آب قرار می‌گرفتند و باعث تصفیه و حذف آلودگی‌های آب می‌شدند (Scherer, et al., 2000). عنصر آهن یک واکنشگر قابل اطمینان است که می‌تواند با اکسیژن محلول در آب و خود آب واکنش نشان دهد. همانطور که در ادامه نشان داده شده است Fe^0 می‌تواند به Fe^{2+} کاهیده شود و الکترون آزاد شده آن می‌تواند برای کاهش دیگر مواد موجود مورد استفاده قرار گیرد. این فرآیند می‌تواند با ایجاد تغییر در شیمی فاز مایع (آب زیرزمینی) و یا ساختار فاز جامد مورد استفاده در آن به وسیله پوشش‌دهنده‌ها یا کاتالیزرها تسریع و یا متوقف شود (Zhang, 2003).

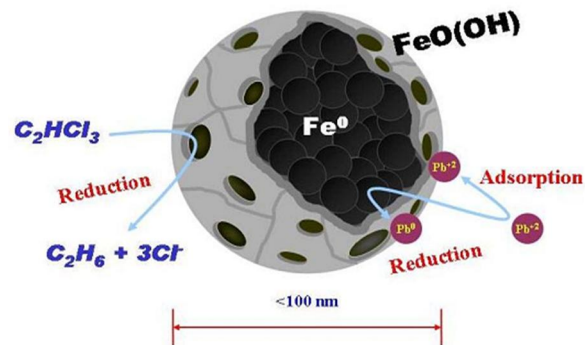


خصوصیات شیمیایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی همانند میکرو ذرات آهن است. نانو ذرات آهن بسیار کاهش پذیرند. علم شیمی فنتون به ما نشان داده است که در محیط‌های آبدار آهن به عنوان یک کاتالیزر اکسنده عمل می‌کند. شیمی فنتون علمی است که در رابطه با عکس‌العمل اکسیدانها در هنگام حضور در کنار فرمهای کاهش یافته فلزات سنگین تحقیق و بررسی می‌کند.



در محیط‌های آبی، نانو ذرات آهن می‌توانند به انواع مختلف اکسیدهای آهن مانند مگنیت، مگنتیت، لیدوکروسیت و گوتیت اکسید شوند (Phenrat, et al., 2009) (You, et al., 2005). تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات نه تنها با آب و اکسیژن محلول در آن بلکه با تعداد زیادی از آلودگی‌های محیط زیست تمایل به واکنش دارند و می‌توانند به عنوان یک روش موثر و کم‌هزینه مورد استفاده قرار گیرند. واکنش با ترکیبات کلردار محلول در آب و حذف آنها و همچنین جذب آرسنیک توسط نانو ذرات آهن و

اکسیدهای آن می‌تواند نمونه بارز از توانایی‌های نانو ذرات آهن در فرآیند حذف آلودگی‌های محیط زیستی باشند (You, et al., 2005).



شکل ۱-۲: تصویر شماتیک از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در هنگام کاهش ترکیبات کلردار و جذب فلزات سنگین.

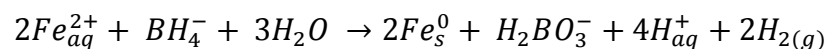
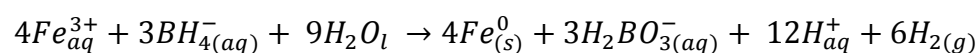
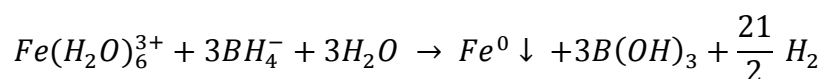
کلرزدایی از هیدروکربن‌های کلرینه توسط آهن صفر ظرفیتی یکی از فرآیندهای کاهش‌ی است که مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تری‌کلروتن (TCE) و تتراکلروتن (PCE) سالهاست که به عنوان یک شوینده صنعتی، حلال رنگ و حلال مورد استفاده در خشک‌شویی مورد استفاده قرار می‌گیرند، و نانو ذرات آهن توانایی کلرزدایی از آنها را دارد.

جدول زیر آلودگی‌های محیط‌زیستی هستند که می‌توانند توسط آهن صفر ظرفیتی به مواد بی‌خطر برای محیط‌زیست تبدیل شوند. این جدول، فهرست کاملی از تمام آلودگی‌هایی که توسط نانو ذرات آهن جذب می‌شوند یا کاهش می‌یابند نیست و تنها نشان دهنده مجموعه متنوعی از انواع آلودگی‌هایی است که می‌توانند توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پالایش شوند.

جدول ۱-۲: آلودگی‌های قابل حذف توسط نانوذرات آهن (Zhang, 2003)

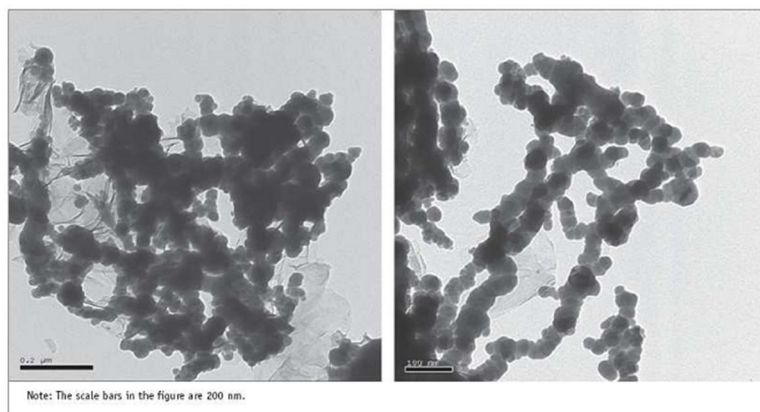
Chlorinated methanes Carbon tetrachloride Chloroform Dichloromethane Chloromethane	Heavy metal ions Mercury Nickel Silver Cadmium	Other polychlorinated hydrocarbons PCBs Dioxins Pentachlorophenol
Chlorinated benzenes Hexachlorobenzene Pentachlorobenzene Tetrachlorobenzenes Trichlorobenzenes Dichlorobenzenes Chlorobenzene	Organic dyes Orange II Chrysoidine Tropaeolin O Acid Orange Acid Red	Other organic contaminants N-nitrosodimethylamine TNT
Pesticides DDT Lindane	Chlorinated ethenes Tetrachloroethene Trichloroethene <i>cis</i> -Dichloroethene <i>trans</i> -Dichloroethene 1,1-Dichloroethene Vinyl chloride	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Trihalomethanes Bromoform Dibromochloromethane Dichlorobromomethane		Inorganic anions Dichromate Arsenic Perchlorate Nitrate

هر چند که نانو ذرات بطور طبیعی نیز بوجود می‌آیند اما نانو ذراتی که در روش‌های پاکسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند نانو ذرات مهندسی هستند که در یک فرآیند مخصوص ساخته می‌شوند.^۱ محققان دانشگاه *Lehigh* از سه روش متفاوت برای تهیه نانو ذرات آهن از طریق کاهش آهن دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی به وسیله بروهیدرات سدیم استفاده کرده‌اند. (Zhang, et al., 2006). نانو ذرات آهن همچنین از طریق کاهش اکسیدهای آهن یا هیدروکسید آهن توسط هیدروژن تولید می‌شوند (Mace, et al., 2006). معادلاتی که در ادامه آمده‌اند برخی واکنش‌های هستند که از طریق آنها نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تولید می‌شوند (Zhang, et al., 2006).



^۱ لازم به ذکر است که نانو از ذرات به سه طریق ساخته می‌شوند: طبیعی، اتفاقی در حین ساخت مواد دیگر مواد و ساخت به منظور اهداف مهندسی.

همانطور گفته شد هنگام ورود نانو ذرات صفر ظرفیتی به درون محیطی‌های آبی، یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} بوجود می‌آیند، این یونها پوسته‌ای را به دور هسته که شامل Fe^0 است تشکیل می‌دهند. پوسته تشکیل شده تحت شرایط pH خنثی بسیار نامحلول بوده و ممکن است هسته $nZVI$ را از اکسایش سریع محافظت کند (Li, et al., 2006).



شکل ۲-۲: تصویر تهیه شده از نانو ذرات آهن توسط TEM (Li, et al., 2006)

سه گونه از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی هستند که می‌توانند در فرآیندهای پالایش مورد استفاده قرار گیرند. نانو ذرات آهن ($nZVI$)، نانو ذرات آهن دو فلزی (BNP^1)، فاز امولسیون نانو ذرات آهن ($EZVI$). تحقیقات نشان داده است که تا به حال بیشتر آزمایشات و حتی نمونه‌های عملی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بوده است. $BNPs$ ذراتی از $nZVI$ ها هستند که به وسیله کاتالیست‌هایی از قبیل پلاتین، طلا، نیکل یا پالادیم پوشیده شده‌اند و از این طریق تحرک پذیری و واکنش پذیری‌شان افزایش یافته است. $EZVI$ ها $nZVI$ هایی هستند که توسط غشاهایی که از روغن‌های تجزیه پذیر و آب ساخته شده‌اند احاطه می‌شوند و از این طریق با ایجاد یک ذره آب‌گریز برای حذف ترکیبات هیدروکربن‌های کلرینه شده مورد استفاده قرار می‌گیرند برای مثال این به ذرات اجازه می‌دهد که با یک فاز مایع آب‌گریز چگال‌تر از خود مانند TCE ترکیب شود و موجبات حذف آن را فراهم کند.

¹ Bimetallic Nanoparticle

جدول ۲-۲: برخی آلودگی‌های حذف شده توسط *nZVI*ها

مرجع	pH	غظت نانو ذره	غظت اولیه آلودگی	آلودگی مورد نظر	نوع نانو ذره
(Kanel, et al., 2007)	-	۱ gr/L	۱ mg/L	AS(III)	S-nZVI
(Hosseini, et al., 2011)	-	۵ gr//L	۳۰۰mg/L	نیترات	Fe/Cu
(Phenrat, et al., 2009)	-	-	-	TCE	nZVI
(Co, et al., 2006)	-	-	-	Cr(VI)	nZVI

۲-۲-۲ نانو ذرات اکسید آهن (نانو ذرات مغناطیسی)

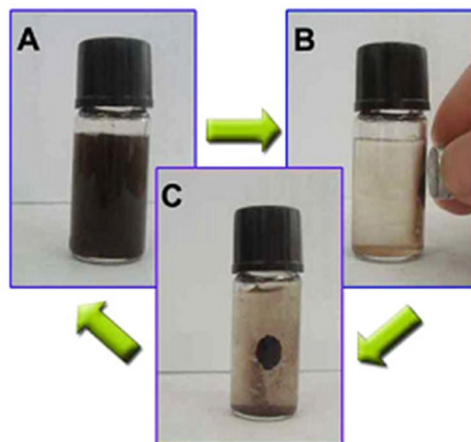
بعضی از مواد وقتی که در معرض یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند نیروهای مغناطیسی الکترون‌هایشان برانگیخته می‌شود. البته رفتار مواد هنگامی که در معرض یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند مشابه یکدیگر نیست و می‌توانند رفتار متفاوتی داشته باشند. کنش آنها به شدت وابسته به عوامل متعددی از جمله ساختار اتمی و ملکولی آنها و نیروی خالص مغناطیسی احاطه کننده اتم‌هایشان است. خاصیت مغناطیسی به علت جهت حرکت اوربیتالی الکترون‌ها به دور هسته اتم است. حال اگر الکترون دیگری نیز در اتم وجود داشته باشد که دارای جهت حرکت متفاوت نسبت الکترون اول باشد نیرو مغناطیسی خالص اتم برابر صفر است. به همین ترتیب بعضی مواد دارای الکترون‌هایی هستند که یا خود دارای جهت چرخش یکسان هستند و یا هنگامی که در معرض یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند جهت چرخش الکترون‌هایشان یکسان می‌شود و بنابراین نیروی خالص مغناطیسی‌شان صفر نیست. مواد از دیدگاه داشتن خاصیت مغناطیسی به سه دسته دیامغناطیس، پارامغناطیس و فرومغناطیس تقسیم‌بندی می‌شوند. مواد دیامغناطیس خاصیت مغناطیسی‌شان در حد صفر است و هنگامی که در

معرض یک میدان خارجی قرار می‌گیرند نیز خاصیت مغناطیسی ندارند در حالیکه مواد پارامغناطیس نسبت به یک میدان خارجی کنش نشان می‌دهند. فرومغناطیس‌ها موادی هستند که یا خود خاصیت مغناطیسی دارند و یا هنگامی که در معرض یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند خاصیت مغناطیسی پیدا کرده و آن را حفظ می‌کنند.

یکی از اصلی‌ترین فواید استفاده از ذرات مغناطیسی، امکان جدا سازی آنها از میان مخلوطی از انواع مختلف مواد بوسیله میدان مغناطیسی خارجی است. در این فرآیند زمان جدا سازی یکی از اصلی‌ترین پارامترهای تاثیرگذار است. از معروفترین فرآیندهای جدا سازی *HGMS* که در علوم دارویی و بیماری‌شناسی کاربرد دارد. در این فرآیند فاز مایع (امولسیون) حاوی نانو ذرات مغناطیسی از درون شبکه‌ای از سیم‌ها که بوسیله یک میدان مغناطیسی خارجی مغناطیسه شده اند عبور داده می‌شوند. بدین طریق نانو ذرات مغناطیسه درون شبکه باقی می‌مانند و در صورت حذف کردن میدان مغناطیسی خارجی می‌توان آنها را از شبکه جدا کرد (Ngomisk, et al., 2005).

Cr(VI) به عنوان یک ماده سمی و خطرناک برای حیوانات و گیاهان شناخته شده است در حالیکه *Cr(III)* سمیت کمتری دارد. *Hu* و همکارانش فرآیند ابتکاری را که از ترکیب خاصیت جذب و جداسازی نانو ذرات مغناطیسی بهره می‌برد برای حذف *Cr(VI)* از پسابهای صنعتی طراحی کرده‌اند. آنها نانو ذرات بهبود یافته سطحی $MnFe_2O_4$ را به عنوان یک جاذب قدرتمند در فرآیند حذف استفاده کردند و نتایج نشان دهنده کارآمدی این روش برای حذف سریع *Cr(VI)* از درون فاز مایع آبدار است (Hu, et al., 2005). در تحقیقات دیگری نانو ذرات Fe_2O_3 تولید شده و برای جذب *Cr(VI)* مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیقات مشخص شد که وجود یونهای مانند Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، NO_3^- و Cl^- تاثیر بسزایی در فرآیند جذب *Cr(VI)* نخواهد داشت (Hu, et al., 2005). همانطور که گفته

شد نانو ذرات مغناطیسی به آسانی توسط یک میدان خارجی قابل جداسازی هستند و همچنین قدرت جذب بالایی دارد، بنابراین می‌توانند برای سازکازهای جاذب مناسب باشند.



شکل ۲-۳: جمع آوری نانوذرات Fe_3O_4/HA با آهنربای دستی (Peng, et al., 2011)

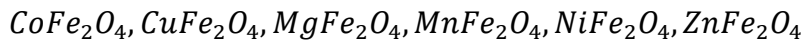
Chang و همکارانش نانو ذرات آهن پوشش داده شده توسط کیتوسان^۱ با قطر متوسط ۱۳/۵ نانومتر را تولید کرده‌اند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که نانو ذرات تولید شده جاذب بسیار خوبی برای حذف $Co(II)$ در pH مابین ۳-۷ و در دمای مابین ۲۰-۴۵ می‌باشد (Chang, et al., 2006). Ngomisk و همکارانش قدرت جذب نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نمک آلژینات^۲ را برای حذف نیکل مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که قدرت جذب نانو ذرات با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. با استناد به مطالعات فوق‌الذکر حداکثر قدرت جذب این نانو ذرات در pH نزدیک به ۸ برابر با 0.42 mmol/g می‌باشد (Ngomsik, et al., 2006). انواع مختلف نانو ذرات مغناطیسی همچنین برای حذف آلودگی‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای مثال به منظور حذف متیلین بلو^۳ از نانو ذرات اکسید آهن احاطه شده توسط

¹ Chitosan

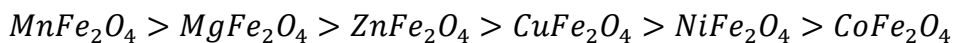
² Alginate

³ Methylene Blue

پلی‌اکریلیک اسید استفاده شده است (Mak, et al., 2004). Hu و همکارانش در مطالعات دیگری انواع مختلفی از نانو ذرات مغناطیسی را که در ادامه آمده است تولید کرده‌اند (Hu, et al., 2007).



آنها توانایی این ذرات را برای حذف $Cr(VI)$ مقایسه کرده‌اند. در این مقایسه پارامترهای زیادی مانند pH ، و خصوصیات مغناطیسی مورد توجه قرار گرفتند. نتایج آزمایشات آنها نشان داد که قدرت جذب مواد فوق به ترتیب زیر است:



Mayo و همکارانش همچنین تاثیر اندازه نانو ذرات مغناطیسی را در فرآیند جذب $AS(VI)$ و $AS(III)$ مورد مطالعه قرار داده‌اند (Mayo, et al., 2007). آنها دریافتند که در صورتیکه اندازه ذرات از ۳۰۰ به ۱۲ نانومتر برسد توانایی ظرفیت جذب ۲۰۰ برابر می‌شود. Chen و Banerjee مطالعاتی در زمینه حذف مس از محلول‌های آبی بوسیله نانوذرات مغناطیسی بهبود یافته توسط صمغ عربی انجام دادند. نتایج آنها نشان داد حداکثر توانایی نانوذرات مغناطیسی و نانوذرات مغناطیسی بهبود یافته توسط صمغ عربی به ترتیب برابرند با ۱۷/۶ و ۳۸/۵ میلی‌گرم بر گرم است (Banerjee, et al., 2007).

جدول ۲-۳: برخی آلودگی‌های حذف شده توسط نانو ذرات مغناطیسی

مرجع	زمان آزمایش	pH	قدرت جذب	غلظت نانو ذره	آلودگی مورد نظر	نانو ذره نوع
(Hu, et al., 2005)	۱۵ دقیقه	۲/۵	-	۵ gr/l	Cr(VI)	نانو ذره مغناطیسی
(Chang, et al., 2006)	۱۰ ساعت	۵/۵	۲۷/۵ mg/g	-	Co(II)	نانو ذره مغناطیسی به همراه کیتوسان
(Mak, et al., 2004)	۲ دقیقه	۹	۰/۱۹۹ mg/mg	-	Methylene Blue	اکسید آهن پوشش داده شده با پلی‌اکریلیک اسید
(Mak, et al., 2006)	-	-	۰/۵ mg/mg	-	Bromelain	اکسید آهن پوشش داده شده با پلی‌اکریلیک اسید

۲-۳ معرفی پارامترهای حاکم بر حرکت

حرکت $nZVI$ ها درون محیط‌های زیرزمینی به شدت تحت تاثیر خصوصیات شیمیایی و ژئوشیمیایی مجموعه است. تاکنون مباحث مختلفی در این مورد که آیا نانو ذرات می‌توانند به طور موثری به وسیله جریان آب زیر زمینی حرکت کنند و اینکه در صورتیکه این توانایی وجود داشته باشد آیا می‌تواند آثار مخرب محیط زیستی نیز داشته باشد یا که نه مطرح شده است. بعضی از عواملی که بر روی حرکت نانو ذرات تاثیر می‌گذارد عبارتند از:

- ✓ غلظت امولسیون حاوی نانو ذرات
- ✓ غلظت منبع آلوده که باید بهسازی شود
- ✓ فرآیند سنتز نانو ذرات
- ✓ امکان توده‌ای شدن نانو ذرات

- ✓ سن نانو ذرات
- ✓ چگالی نانو ذرات
- ✓ دانه‌بندی محیط زیرزمینی (محیط متخلخل)
- ✓ شاخص‌های شیمیایی محیط (مانند pH ، اکسیژن محلول، یونهای آزاد)
- ✓ خصوصیات هیدرولیکی آبخوان (مانند سرعت جریان آبخوان)
- ✓ وجود یا عدم وجود مواد آلی

در ادامه با جزییات بیشتری تاثیرات عوامل اصلی‌تر را بررسی می‌کنیم.

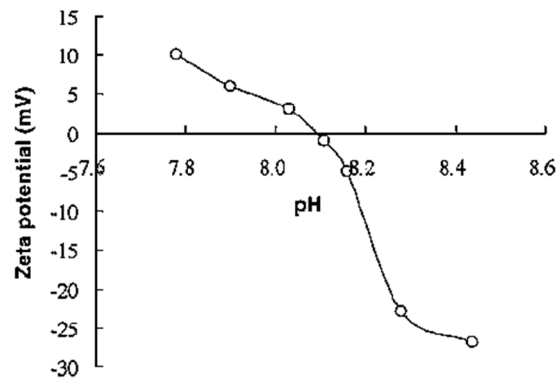
۲-۳-۱ کلوخه‌ای شدن و تاثیر پتانسیل زتا^۱

نانو ذرات به دلیل داشتن بار سطحی فراوان تمایل شدیدی به جذب به یکدیگر و حتی جذب به سطوح را دارند. این پدیده سبب می‌شود که سطح جانبی آنها کاهش یابد و بنابراین باعث کاهش واکنش‌پذیری آنها نیز می‌شود. از طرف دیگر ذرات سنگین‌تر که پس از جذب آنها به یکدیگر بوجود آمدند به دلیل داشتن وزن بیشتر تحرک کمتری نیز دارند و حتی وزن ازدیاد یافته آنها می‌تواند باعث رسوب آنها نیز بشود. عوامل مختلفی می‌تواند بر کلوخه‌ای شدن امولسیون نانو ذرات تاثیر بگذارد از جمله، غلظت امولسیون نانو ذرات، اندازه نیروی مغناطیسی ذرات، ابعاد ذرات و پتانسیل زتا (Phenrat, et al., 2007). استفاده از غلظت‌های بالای نانو سیال، شانس کلوخه‌ای شدن امولسیون سیال را نیز افزایش می‌دهد (Phenrat, et al., 2008). تحقیقات اخیر نشان داده است که نانو سیال در غلظت‌های پایین بدون توجه به ابعاد و نیروهای مغناطیسیشان (مثلا 30 mg/l) به اندازه کافی متحرکند و کلوخه نمی‌شوند (Phenrat, et al., 2009). از طرفی ذرات با ابعاد بزرگتر، نیروهای مغناطیسی بزرگتر و پتانسیل کلوخه‌ای شدن و حتی جذب شدن بیشتری دارند.

^۱Zeta potential

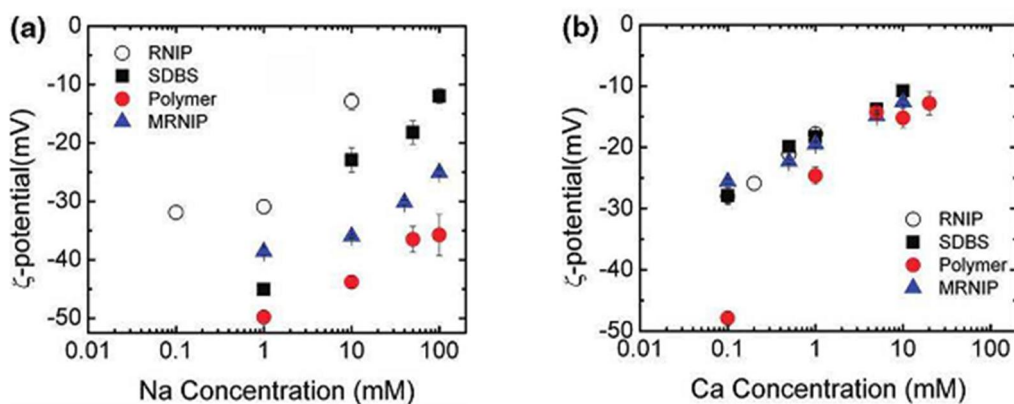
یکی از عوامل تاثیرگذار بر فرآیند کلوخه‌ای شدن پتانسیل زتا است. هر یک از روشهای سنتز $nZVI$ ها موجب تولید موادی با پتانسیل زتاهای متفاوت می‌شود. پتانسیل زتا مشخص می‌کند که شدت تمایل به جذب ذرات به یکدیگر و یا به یک سطح دیگر چقدر است، و این یعنی آیا امکان کلوخه‌ای شدن وجود دارد یا نه؟

پتانسیل زتا به انرژی پتانسیل الکتریکی یا انرژی جنبشی الکتریکی مربوط می‌شود و در سرتاسر سطوح مایعات و جامدات حضور دارد. در رابطه با نانو سیالات (نانو ذرات متفرق شده درون سیال) پتانسیل زتا مابین پتانسیل الکتریکی مابین $nZVI$ ها و لایه‌های سیالی است که $nZVI$ ها را احاطه کرده است. هنگامی که پتانسیل زتا به صفر نزدیک می‌شود تمایل ذرات به کلوخه‌ای شدن و چسبیدن به یکدیگر بیشتر می‌گردد و مشخصاً تحرک پذیریشان نیز کاهش می‌یابد. تحقیقات نشان داده نانو سیالهایی با پتانسیل زتا بزرگتر از 30 mV و کوچکتر از -30 mV نسبتاً پایدارند و تمایل چندانی به کلوخه‌ای شدن ندارند (Li, et al., 2006). بهبود دهنده‌های سطحی مانند پلیمرهای باردار و مواد فعال در سطح می‌توانند با احاطه کردن نانو ذرات و افزایش دافعه مابین ذرات باعث تغییر در پتانسیل زتا شوند. pH امولسیون نانو سیالات نیز بر روی پتانسیل زتا تاثیر می‌گذارد. زمانی که pH محلول افزایش می‌یابد، ذرات بار منفی بیشتری پیدا می‌کنند و این باعث ایجاد پتانسیل زتا منفی می‌شود (Li, et al., 2006). از این می‌توان نتیجه گرفت زمانی که نانو سیال به محیط زیرزمینی تزریق می‌شود pH تقریباً خنثی آب زیرزمینی سبب کلوخه‌ای شدن نانوسیال خواهد شد.



شکل ۲-۴: تغییرات پتانسل زتا در pH های متفاوت محلول با غلظت 10 gr/l $nZVI$ (Zhang, et al., 2006)

همانطور که در شکل ۲-۴ نشان داده شده است، در pH مابین ۸ تا ۸/۲ پتانسل زتا تقریباً برابر صفر است و این نشان دهنده این است که در این pH ، استفاده از نانو ذرات امکان پذیر نیست. مقاومت یونی (منظور همان یونهای آزاد) یکی دیگر از عوامل تاثیر گذار بر روی پتانسیل زتا است. تعدادی از تحقیقات و مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در ارتباط با تحرک پذیری نانو سیالات با استفاده آب دارای مقاومت یونی در مقابل آب مقطر اندک بوده است و بنابراین قابل تعمیم به محیط زیرزمینی واقعی نیستند (Saleh, et al., 2008) تحقیقات Saleh و همکارانش بیان می کند که غلظت کاتیون های یک ظرفیتی مانند Na^+ و K^+ در سفره های آب زیرزمینی در حدود $1-10 \text{ mM}$ و غلظت کاتیون های دو ظرفیتی مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} در حدود $0.1-2 \text{ mM}$ می باشد. در این تحقیق آنها برای انجام یک بررسی واقع بینانه تر با اضافه کردن یون Na^+ و Ca^{2+} به آب پتانسیل زتا را اندازه گیری کردند که نتایج آن در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.

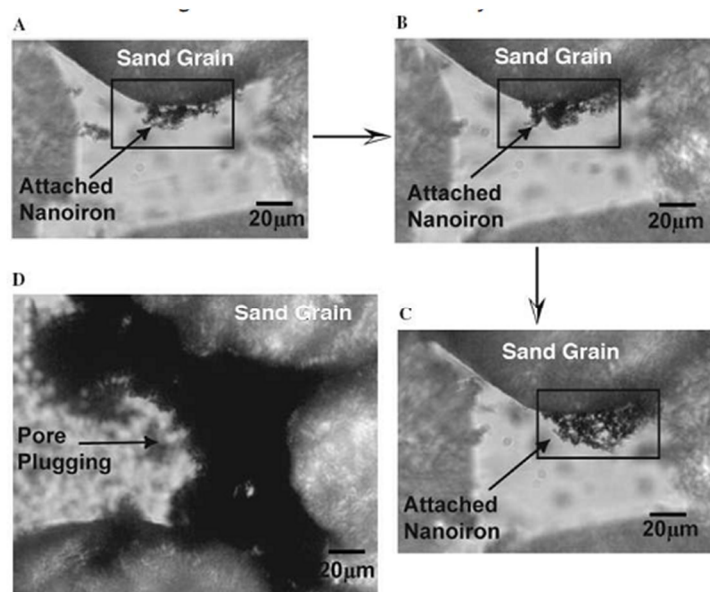


شکل ۲-۵: تغییرات پتانسیل زتا در مقابل غلظت (Saleh, et al., 2008)

همانطور که در شکل ۲-۵ نیز مشخص است با افزایش مقاومت یونی پتانسیل زتا به صفر نزدیک می‌شود، این خود احتمال کلوخه‌ای شدن را افزایش می‌دهد. تحقیقات نشان داده است که پتانسیل زتا برای امولسیون نانو ذرات آهن در حدود $30 \pm 3 \text{ mV}$ است.

۲-۳-۲ اندرکنش ذرات و دانه‌های محیط

Saleh و همکارانش در تحقیقات دیگری نشان دادند که حرکت نانو سیالات در محیط‌های زیرزمینی حتی بیشتر از پتانسیل زتا وابسته به اندرکنش مابین نانو ذرات و دانه‌های ذرات محیط است (Saleh, et al., 2007). به عبارت دیگر قبل از اینکه تحرک پذیری به علت جذب ذرات به یکدیگر کاهش یابد می‌تواند تحت تاثیر جذب ذرات به دانه‌های محیط کاهش یابد. برای بیشتر روشن شدن مطلب می‌توان گفت که هنگامی که نانو ذرات به محیط زیرزمینی راه پیدا می‌کنند سه رخداد می‌تواند تحرک پذیری را به شدت کاهش دهد. اول کلوخه‌ای شدن، دوم چسبیدن ذرات نانو به ذرات محیط و سوم گیر افتادن ذرات نانو کلوخه‌ای شده مابین فضای خالی محیط.



شکل ۲-۶: نانوذرات آهن فعال شده در حال عبور از درون ماسه سیلکاتی $(A)t=1\text{ min}$ ، $(B)t=5\text{ min}$ ، $(C)t=10\text{ min}$

(D) min گیر افتادن نانو ذرات درون فضاهای خالی محیط (Saleh, et al., 2007)

۳-۳-۲ شاخص‌های شیمیایی محیط

حرکت $nZVI$ ها در محیط‌های زیرزمینی از خصوصیات شیمیایی مجموعه تأثیرپذیر است. تغییر در خصوصیات مانند مقاومت یونی (یونهای آزاد)، ترکیبات یوندار، ORP^1 ، DO^2 و pH می‌تواند تأثیرات مهمی در قدرت تحرک‌پذیری نانو سیالات بگذارد. در تحقیقاتی که قدرت واکنشگری نانو ذرات و میکروذرات را مقایسه کرده است مشخص شده که ORP و pH به طور مشهودی هنگام استفاده از نانو ذرات تغییر کرده است. مقدار pH به دلیل افزایش هیدروکسید تولید شده در زمان واکنش از ۴/۸ به ۸/۵ رسیده، همچنین ORP از ۴۰۰+ به ۷۰۰- میلی‌ولت کاهش یافته است. این نتایج نشان می‌دهد که $nZVI$ ها می‌توانند شرایط بسیار مطلوبی برای کاهش مواد آلوده کننده به مواد غیرآلوده فراهم کنند.

¹ Oxidation Reduction Potential

² Dissolved Oxygen

همانطور که گفته شده pH آب زیرزمینی که محلول نانو سیال به آن تزریق می‌شود بر روی حرکت نانو سیال در محیط تاثیر گذار است. همچنین کلوخه‌ای شدن ذرات نیز به pH وابسته است. عواملی از قبیل مقاومت یونهای آزاد در محیط نیز می‌توانند بر روی حرکت نانو سیالات تاثیر گذار باشند. از طرفی گفته شده ORP و DO نیز بر نرخ واکنشگری تاثیر می‌گذارند و با افزایش محصولات اکسید شده قابلیت تحرک پذیری را به دلیل کاهش فضای خالی کاهش می‌دهند. بنابراین اینها همگی نشان دهنده این است که خصوصیات شیمیایی مجموعه چقدر بر سرنوشت نانو ذرات در محیط تاثیر گذار است.

۲-۳-۴ فرآیندهای راهیابی به محیط

$nZVI$ ها از طریق تزریق کردن امولسیون ساخته شده از آب و آنها به محیط وارد می‌شوند (Gavaskar, et al., 2005). نگهداری نامناسب قبل از تزریق و حتی در حین تزریق می‌تواند بر روی واکنشگری و تحرک پذیری $nZVI$ ها تاثیر بگذارد. دلیل آن نیز این است که زمانی که $nZVI$ ها در تماس با هوا قرار می‌گیرند اکسید شده و در نتیجه واکنشگری آنها قبل از رسیدن به چشمه آلودگی مورد نظر کاهش می‌یابد. معمولا برای مقابله با این پدیده اکسیژن محلول در آب مورد استفاده در امولسیون تزریق را در حد مشخصی پایین نگاه می‌دارند (مثلا از طریق جوشاندن).

۲-۳-۵ کاتالیزرها

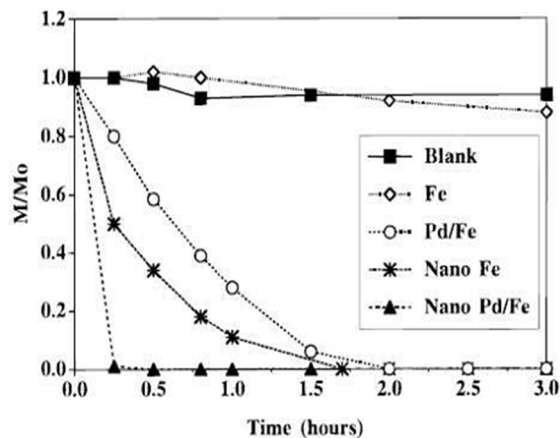
سطح نانو ذرات می‌تواند توسط فلزات دیگری پوشیده شود (مانند پلاتین، طلا، نیکل و پالادیم). این فلز دوم به عنوان یک کاتالیزر فرآیند کاهش آلودگی‌ها توسط $nZVI$ ها را تسریع می‌کند. نانو ذرات دوفلزی^۱ عموما از خود نانو ذرات به تنهایی فعال ترند. علت این است که ترکیب دو فلز باعث افزایش انرژی واکنش اکسایش-کاهش می‌شود و این به این معنی است که سرنوشت $nZVI$ ها هنگامی که با یک کاتالیست وارد محیط می‌شوند کاملا تغییر می‌کند. هنگامی که واکنشگری $nZVI$ ها افزایش پیدا می‌کند،

¹ Bimetallic Nanoscale particles

احتمال اینکه دیگر نانو ذره آهن بدون واکنش دادن از محیط خارج شود بسیار پایین است. اصولاً هدف استفاده از *BNPs* کاهش احتمال کلوخه‌ای شدن نسیت، اما می‌توان نشان داد که بی‌تاثیر نیز نبوده است. البته لازم به ذکر است که گاهی اوقات می‌توان از یک پوشش دهنده دیگر برای پایدار کردن *BNPs* استفاده کرد (He, et al., 2005). قدرت *BNPs* ها در افزایش سرعت واکنش یکسان نیست. تحقیقاتی که در رابطه با حذف *TCA* با استفاده از انواع مختلف نانو ذرات دو فلزی انجام شده بود نشان داد که قدرت واکنشگری *BNPs* ها به ترتیب زیر است (Cwiertny, et al., 2006):



از بین انواع *BNPs* ها، استفاده از پالادیم- آهن از بقیه شایع‌تر است. شکل ۲-۷ تاثیر استفاده از پالادیم به عنوان کاتالیزر را برای حذف *TCE* نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷: واکنش *TCE* با آهن و آهن بهبود یافته با پالادیم (Zhang, et al., 1997)

۲-۳-۶ پوشش دادن^۱

به منظور مقابله با جذب نانو ذرات به یکدیگر یا به محیط و کاهش احتمال کلوخه‌ای شدن یا نشست نانو ذرات، می‌توان از پوشش دهنده‌های سطحی استفاده کرد. پوشش دهنده‌های سطحی می‌توانند با افزایش بار سطحی ذرات، پایداری از نوع الکترواستاتیک^۲ یا دافعه استریک^۳ ایجاد کنند. پوشش دهنده‌های سطحی همچنان نشان داده‌اند که می‌توانند کنش و واکنش میان برخی خصوصیات محیط مانند *DO* را کاهش دهند (He, et al., 2007).

هدف اصلی از استفاده از پوشش دهنده‌ها، تولید امولسیون است که بتواند نانو ذرات را درون خود پایدار نگاه دارد. یک پوشش دهنده ایده‌آل، پوشش دهنده‌ایست که پس از کاهش آلوده‌کننده‌های مرسوم، خود نیز قابل تجزیه باشد. مطابق گفته‌های *Phenrat* و همکارانش پوشش دهنده‌ها از سه طریق می‌توانند بر روی تحرک‌پذیری نانو ذرات تاثیر گذارند (Phenrat, et al., 2009):

۱- منع کردن و محدود کردن لایه‌های زیرین برای رسیدن به لایه فعال رویین واکنش دهنده.

۲- بوسیله محدود کردن دسترسی به لایه‌های فعال رویین.

۳- با محدود کردن امکان جذب و دسترسی مواد واکنش دهنده به لایه‌های فعال رویین.

شکل ۲-۸ انواع مختلفی از پوشش دهنده‌ها را از دیدگاه نحوه عملکرد نشان می‌دهد. هر کدام از این

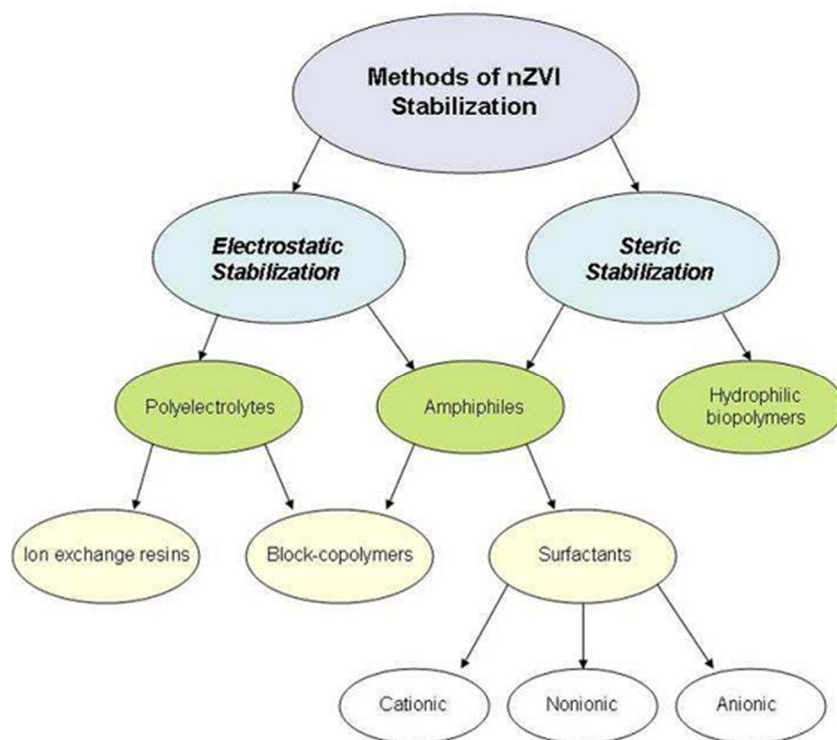
پوشش دهنده‌ها تاثیر متفاوتی بر روی پایداری و تحرک‌پذیری *nZVI*ها در محیط‌های زیر زمینی می‌گذارد.

برای مثال بهبود دهنده‌های سطحی می‌توانند مدت زمان پایدار کردن امولسیون نانو سیال را ۲ تا ۹ برابر افزایش دهند.

¹ Coating

² Electrostatic Stabilization

³ Steric Repulsion



شکل ۲-۸: پوشش‌دهنده‌ها و روش‌های مختلف پایدار کردن nZVI‌ها

در ادامه برخی مطالعاتی را که در آنها تاثیر پوشش‌دهنده‌ها روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند گردآوری شده‌اند:

۱- بی‌پلیمرهای آبگریز از قبیل *Aspartame* و *Alginate*، *Guar*، *Gum*، *starch* (He, et al., 2005) (Phenrat, et al., 2008).

۲- کربوکسی‌متیل سلولز CMC (He, et al., 2007) (Lin, et al., 2009).

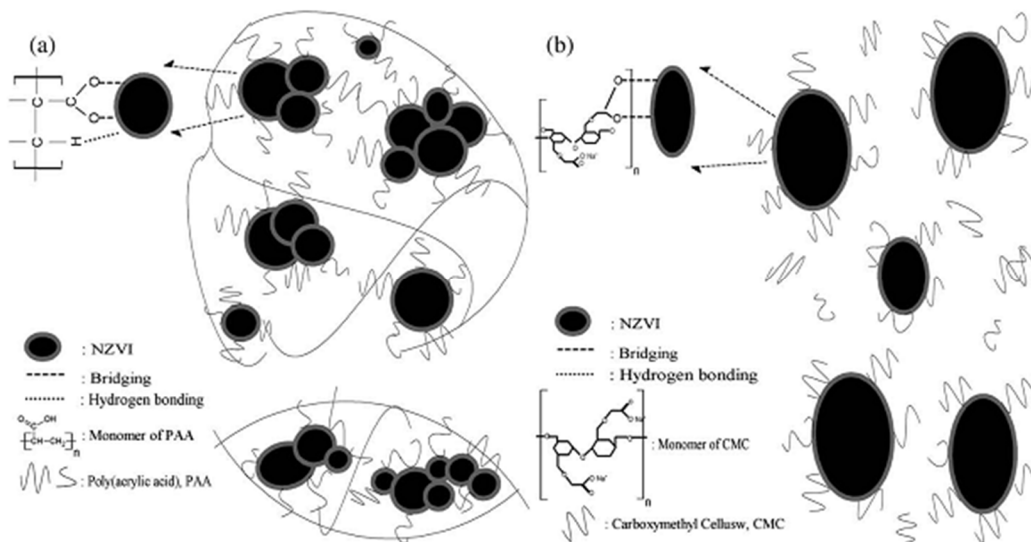
۳- پلی‌الکترولیت‌هایی از قبیل پلی‌اکریلیک‌اسید PAA (Lin, et al., 2009) (Kanel, et al., 2007) (Kanel, et al., 2008).

۴- کیتوسان (Chang, et al., 2006).

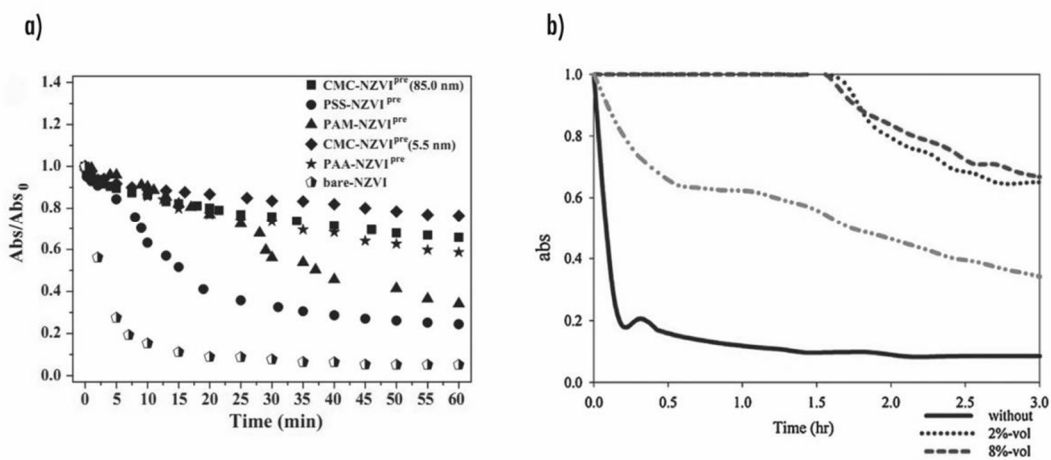
۵- روغن‌های مختلف میکروامولسیون.

پلی‌الکترولیت‌ها از طریق کاهش نیروهای جاذبه مغناطیسی و در نتیجه کاهش امکان جذب باعث کاهش نرخ رسوب ذرات می‌شوند. nZVI‌هایی پوشش داده شده با پلی‌الکترولیت‌هایی مانند پلی‌اسارات (PAP)،

کربوکسی متیل سلولز (CMC)، پلی استرین سولفات (PSS)، و پلی اکریلیک اسید (PAA) می توانند بسته به خصوصیات شیمیایی محیط تزریق تا ۸ ماه پایدار باقی بمانند.



شکل ۲-۹: تصویر شماتیک از نحوه احاطه نانو ذرات آهن توسط *a*: پلی اکریلیک اسید *b*: کربوکسی متیل سلولز (Lin, et al., 2009)



شکل ۲-۱۰: نتایج آزمایش نشست انواع *nZVI* های پوشش داده شده در مقابل *nZVI* پوشش داده نشده (Cirtiu, et al., 2001) *b*) نتایج نشست *nZVI* در درصدهای مختلف حجمی PAA (Lin, et al., 2009)

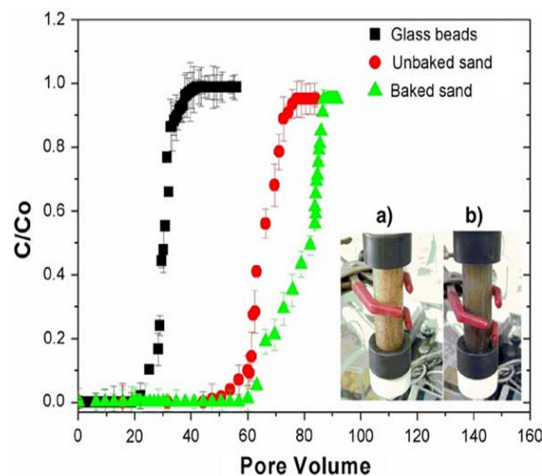
۴-۲ معرفی مدل‌های آزمایشگاهی

۴-۲-۱ مدل یک‌بعدی

مطالعات نسبتاً جامعی در ارتباط با حرکت یک‌بعدی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و حتی اکسیدهای آهن انجام شده و تا امروز نیز ادامه دارند. آزمایش یک‌بعدی بر روی یک ستون استوانه‌ای انجام می‌شود. درون لوله با گوی‌های شیشه‌ای یا خاک با دانه‌بندی‌های متفاوت پر می‌شود و سپس امولسیون نانو سیال به درون محیط تزریق می‌شود. بعد از تزریق می‌توان در فواصل مختلف نسبت به ورودی (درخ‌های مختلف) نمودار BTC ^۱ را رسم کرد. معمولاً رایج است که نمودار BTC نسبت به خروجی ترسیم گردد. در اکثر مطالعات انجام شده محیط آزمایش قبل از تزریق توسط آب اشباع می‌گردد البته مطالعاتی بوده‌اند که در آنها محیط اشباع نبوده، که خارج از بحث این پایان‌نامه است. معمولاً برای اینکه مشخص شود که حرکت نانو سیال در محیط در اثر نیروی وزن نبوده (هر چه قدر هم که اندک باشد) ورودی را در پایین ستون استوانه‌ای و خروجی را در بالای آن در نظر می‌گیرند.

همانطور که گفته شد عمده مشکل حرکت نانو سیالات جذب شدن آنها به یکدیگر و یا رسوب آنها روی سطوح است. بعد از اینکه مشخص شد پوشش‌دهنده‌ها می‌توانند مانع از کلوخه‌ای شدن و رسوب‌گذاری نانو سیالات شوند مقوله حرکت نانو ذرات وارد مرحله جدیدی شد. *Kanel* و همکارانش *PAA* را به عنوان موتور متحرک کننده $nZVI$ معرفی کرده‌اند آنها از نانو ذرات پوشش داده شده برای حذف آرسنیک (*III*) از درون خاک ماسه‌ای استفاده کرده‌اند (*Kanel, et al., 2007*). در این مطالعه برای در نظر گرفتن اثر مواد آلی، *Kanel* و همکارانش محیط ماسه‌ای را در حالتی که درون اوون حرارت دیده‌اند نیز مورد آزمایش قرار داده‌اند. نتایج آزمایش در شکل ۲-۱۱ آمده است.

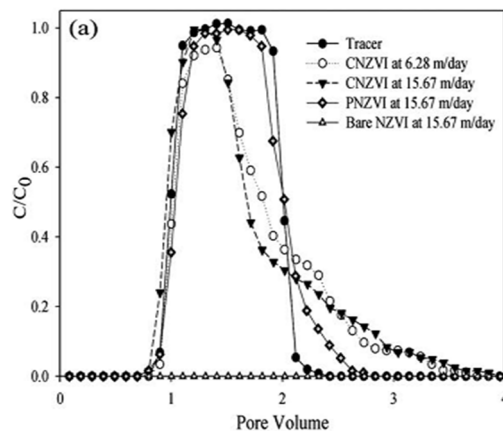
در فصل سوم به معرفی این نمودار خواهیم پرداخت^۱



شکل ۲-۱۱: نمودار BTC برای حرکت ذرات پوشش داده شده در ماسه و ماسه حرارت دیده

(Kanel, et al., 2007)

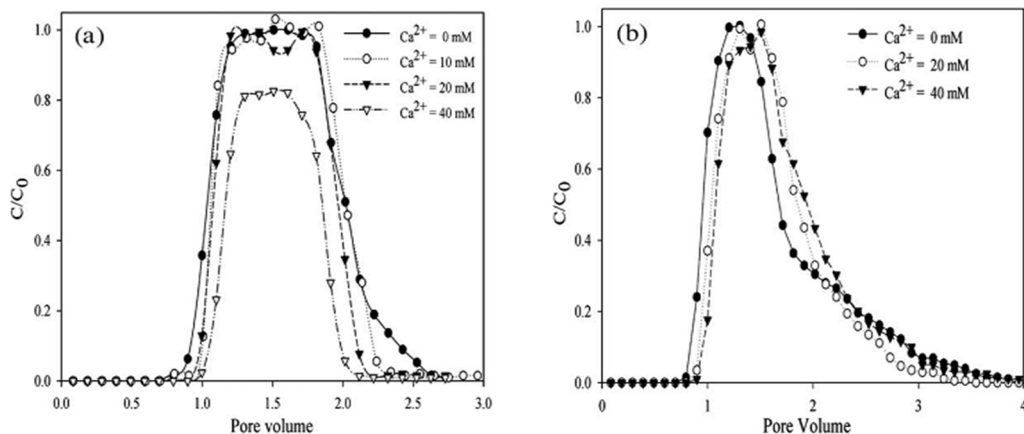
Lin و همکارانش حرکت ذرات پوشش داده سطحی را با دو پلیمر آنیونی (PAA) و کاتیونی (CMC) تحت سرعت‌های هیدرولیکی مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی‌شان در شکل زیر آمده است (Lin, et al., 2009).



شکل ۲-۱۲: نمودار BTC نانوذرات پوشش داده شده سطحی با PAA و CMC در مقابل نانوذرات پوشش داده نشده

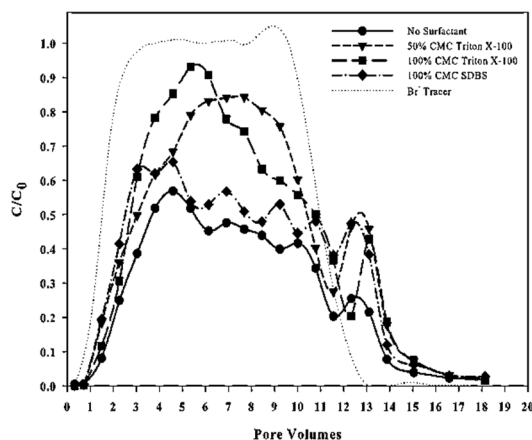
در سرعت‌های مختلف (Lin, et al., 2009)

آنها همچنین تاثیر وجود یونهای آزاد تک ظرفیتی و دو ظرفیتی را بر روی حرکت نانو سیالات بررسی کرده‌اند. همانطور که پیش‌بینی می‌شد با افزایش غلظت یونهای آزاد تحرک پذیری کاهش یافته است.



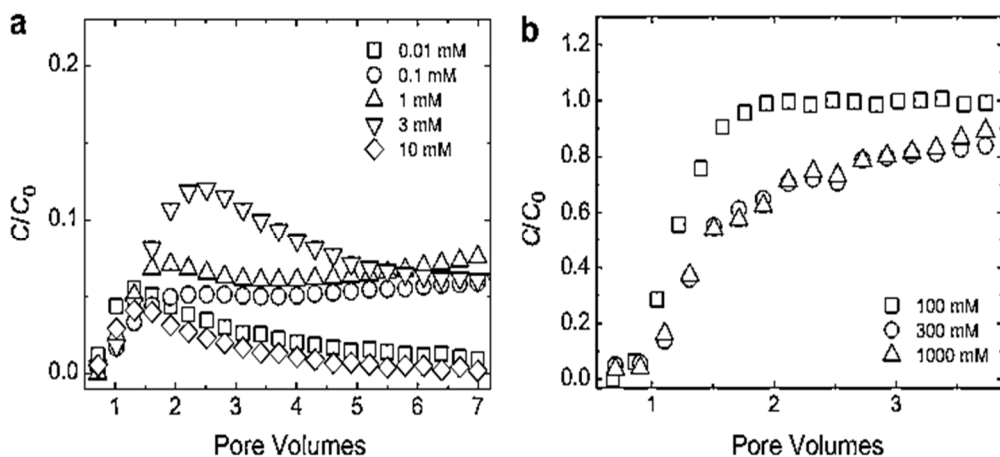
شکل ۲-۱۳: تاثیر مقاومت یونی بر روی حرکت نانو ZnOهای پوشش داده شده (Lin, et al., 2009)

همانطور که در ابتدای این قسمت گفته شد مطالبی که در رابطه با ZnOها گفته شده قابل تعمیم به دیگر نانو ذرات مهندسی نیز هستند. بر این اساس تلاشهای مختلفی برای پایدار کردن نانو ذرات مختلف مانند روی، تیتانیوم، سریم و بسیاری نانو ذرات دیگر با استفاده انواع مختلف پوشش دهنده‌ها انجام شده است. برای مثال شکل ۲-۱۴ تحرک پذیری نانو ذرات اکسید تیتانیوم را در آزمایشات یک بعدی انجام شده نمایش داده است. در این آزمایشات که توسط Godinez و همکارانش انجام شده است تحرک پذیری نانو ذرات اکسید تیتانیوم به تنهایی و تحت پوشش بهبود دهنده‌های سطحی آنیونی و غیر آنیونی در $pH=9$ و سرعت هیدرولیکی 0.0967 سانتی‌متر بر ثانیه مقایسه شده‌اند (Godinez, et al., 2010). در تحقیق دیگری Petosa و همکارانش تحرک پذیری نانو ذرات روی پوشش داده شده را در محلول حاوی $NaNO_3$ در $pH=8$ مقایسه کرده‌اند (Petosa, et al., 2012).



شکل ۲-۱۴: حرکت نانو ذرات اکسید تیتانیوم پوشش داده شده با بهبود دهنده سطحی آنیونی (Triron x-100) و غیر

آنیونی (SDBS) (Godinez, et al., 2010)

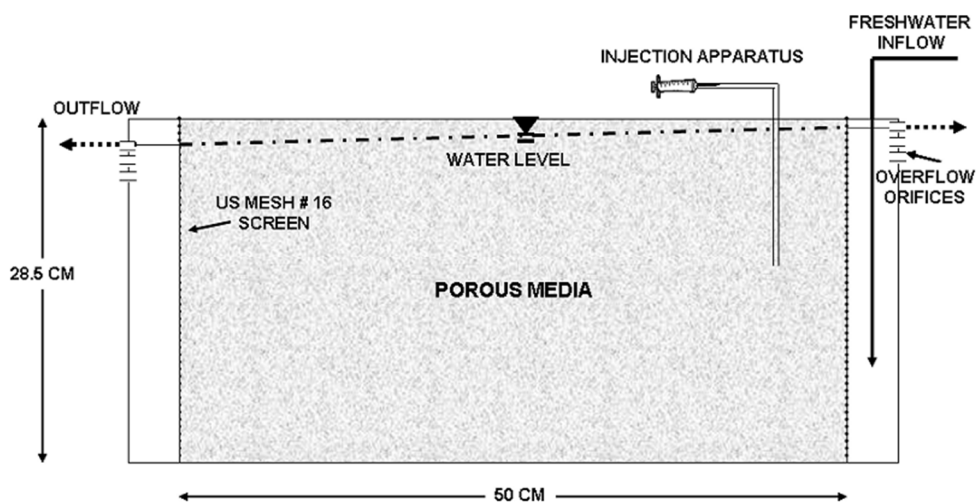


شکل ۲-۱۵: نمودار BTC برای (a) نانو ذرات روی (b) نانو ذرات روی پوشش داده شده (Petosa, et al., 2012)

۲-۴-۲ مدل دوبعدی

یکی از معدود مطالعاتی که در خصوص حرکت دوبعدی نانوسیالات انجام شده، بررسی حرکت $nZVI$ ها و $nZVI$ های پایدار شده در محیط متخلخل ساخته شده از گوی‌های سیلیکونی است. (Kanel, et al., 2008). داده‌های جمع‌آوری شده از این تحقیق با مدل عددی ساخته شده توسط نرم‌افزار *Modflow* مقایسه شده است. در این مدل سازی به علت چگال تر بودن محلول امولسیون نانو

سیال نسبت به آب از الگوریتم *SEAWAT* که مربوط به جریانهای چگالی متغیر^۱ است استفاده شده است. لازم به ذکر است که یکی از مهم‌ترین فواید استفاده از مدل دوبعدی وارد کردن اثر چگالی در حرکت نانو سیال است در حالی که در مدل سازی یک بعدی (آزمایش ستون متخلخل) به علت تکفازی بودن جریان نمی‌توان اثر چگالی را وارد کرد و در واقع این یکی از نقص‌های مدل یک بعدی محسوب می‌شود.



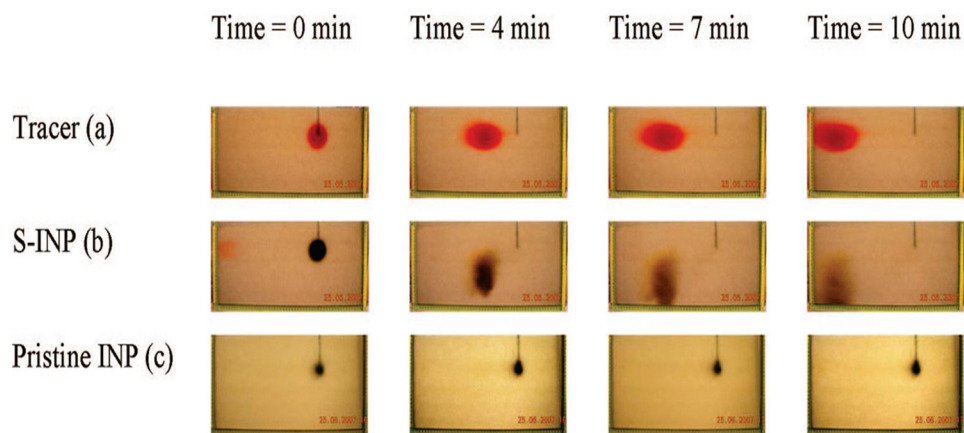
شکل ۲-۱۶: تصویر شماتیک از محفظه آزمایش (Kanel, et al., 2008)

ابعاد مورد استفاده برای ساخت مدل فیزیکی در شکل ۲-۱۶ مشخص شده است. میانگین گوی‌های سیلیکونی مورد استفاده ۱/۱ میلی‌متر و تخلخل محیط در حدود ۳۸/۵ درصد بوده است. غلظت محلول مورد استفاده در هر بار انجام آزمایش 4 gr/L بوده که از طریق تزریق وارد محیط شده است. قبل از انجام آزمایش از یک ماده ردیاب برای بررسی صحت کارکرد آزمایش استفاده شده است. سپس آزمایش را با استفاده از $nZVI$ و $S-nZVI$ به ترتیب انجام داده‌اند. همانطور که می‌دانیم $nZVI$ ها به علت لایه اکسید آهن نازک موجود در سطح خارجیشان در pH خنثی دارای بار مثبت هستند از طرفی محیط

¹ Dense driven flow

² Surface Modify $nZVI$

متخلخل (گوی‌های سیلیکون) دارای بار منفی بوده و بنابراین $nZVI$ ها به محیط جذب شده و بدون حرکت باقی می‌مانند. از طرف دیگر $S-nZVI$ ها پس از تزریق به محیط، همراه با جریان آب هیدرولیکی شروع به حرکت کردند و به علت چگال تر بودن (1.036 gr/cm^3) علاوه بر حرکت طولی حرکت به سمت پایین نیز دارند، این در حالی است که ماده ردیاب که چگالی در حد چگالی آب دارد تنها حرکت طولی داشته است.



شکل ۲-۱۷: نتایج آزمایش حرکت ماده ردیاب، $nZVI$ و $S-nZVI$ (Kanel, et al., 2008)

معادلات، مواد و روش‌ها

در دو دهه اخیر به علت شیوه های زندگی مصرفی انسانی، منابع آب زیر زمینی مورد تهاجم روز افزون مواد مختلف محلول در آب قرار گرفته است. مساله مهمی که امروزه مهندسان و متخصصان با آن مواجه هستند حفاظت از این منابع می باشد. به منظور کنترل ورود مواد (مانند آلاینده ها) به آبخوان ها، آشنایی با منابع انتشار آنها، نوع مواد منتشر شده و فرآیندهای انتقال و پراکندگی آنها در محیط های متخلخل ضروری است. در این فصل در ادامه به معرفی طبقه بندی انواع فازهای مایع و روابط ریاضی حاکم بر چگونگی حرکت و انتشار آنها پرداخته شده، سپس مواد مورد استفاده در آزمایشات و نحوه انجام آنها تشریح شده است.

۳-۱ معادلات ریاضی حاکم بر پدیده انتقال - پخش

۳-۱-۱ انواع فازهای مایع بر اساس نحوه انتقال

بر اساس نحوی انتقال در محیط، می توان فازهای مایع را به دو گروه فاز مایع امتزاج پذیر و امتزاج ناپذیر تقسیم کرد. مایعات امتزاج پذیر موادی هستند که در آب حل می شوند و با فرآیند پخشیدگی، پراکندگی هیدرولیکی و حرکت آب در محیط متخلخل منتقل و پخش می شوند. یک مثال از این نوع مواد محلول می تواند ورود نمک به آبخوانهای ساحلی باشد. مایعات امتزاج ناپذیر که به اختصار آنها را با $NPLs$ ¹ نشان می دهند، در آب حل و یا با آن مخلوط نمی شوند، از این رو به صورت یک فاز مایع مجزا در محیط دیده می شوند. نفت شناور بر روی سطح آب زیر زمینی یک مثال از این نوع فاز محسوب می شوند. همچنین منابع ورودی از نظر اندازه و شکل ظاهر به دو دسته تقسیم می شوند (Hill, 2010).

¹ Noneaqueous phase liquid

✓ منابع نقطه‌ای

✓ منابع غیر نقطه‌ای

منابع نقطه‌ای کوچک و متمرکز هستند. نشت از یک خط لوله، نهر، کشتی به درون آب زیر زمینی، می‌توانند نمونه‌هایی از منبع نقطه‌ای باشد. از طرف دیگر منابع غیرنقطه‌ای به طور کلی پراکنده هستند. برای مثال بارشهای آلوده، افت کشته‌ها و کودهای شیمیایی به کار رفته در زمین کشاورزی از منابع غیرنقطه‌ای بشمار می‌روند.

۳-۱-۲ انواع فرآیندهای انتقال و پخش

فرآیندهای انتقال روشهای فیزیکی هستند که چگونگی انتقال و توزیع مواد حل شده را از نقطه‌ای به نقطه‌ی دیگر در محیط‌های زیرزمینی بیان می‌کنند. سامانه آب زیرزمینی به عنوان یک محیط متخلخل شناخته شده وسیله‌ی این انتقال و توزیع است. به دلیل همزمانی وقایعی که در این محیط رخ می‌دهد، شرح این فرآیندها به شیوه‌ای ساده مشکل است. فعل و انفعالات شیمیایی و زیستی احتمالی، مقدار، کیفیت و توزیع مواد حل شده در سامانه‌های آبی-خاکی را تغییر می‌دهد. اگرچه ظاهراً یک ماده، همراه با جریان آب زیرزمینی و سوار بر آن حرکت می‌کند، اما این ماده می‌تواند در حین حرکت جذب ذرات جامد شود و یا احياناً توسط باکتری‌های موجود در محیط مصرف گردد.

فرآیندهای فیزیکی که شار ماده را در یک حجم معیار از محیط متخلخل کنترل می‌کنند شامل فرآیندهای جابجایی یا همرفت^۱ و پراکندگی هیدرودینامیکی^۲ است. انتقال ماده را همراه با حرکت آب زیرزمینی که تابع قانون داری است، انتقال همرفتی^۳ یا جابه‌جایی می‌نامند. پراکندگی هیدرودینامیکی

¹ Convection

² Hydrodynamic dispersion

³ Advection or Convection transport

نتیجه پراکندگی مکانیکی^۱ یا هیدرولیکی و پخشیدگی ملکولی^۲ است (Bear, et al., 2010). در ادامه هر یک از این فرآیندها به طور جداگانه بررسی می‌شوند.

۳-۱-۳ فرآیند همرفت یا جابه‌جایی

همانطور که گفته شد انتقال ماده حل شده در آب را همراه با جریان آب، همرفت یا جابه‌جایی می‌نامند. همرفت، فرآیند اصلی جابه‌جاشدن ماده حل شده در آب از یک نقطه به نقطه دیگر است. در این فرآیند جهت و نرخ جریان انتقال ماده حل شده همانند جهت و نرخ جریان آب زیرزمینی است. سرعت جریان در محیط‌های متخلخل توسط قانون داریسی تعیین می‌شود.

$$v = -K \frac{dh}{dL} \quad (۱-۳)$$

$$v_a = \frac{v}{n_e} \quad (۲-۳)$$

که در آن :

v_a : سرعت تراوش

v : سرعت داریسی (سرعت موثر)

n_e : تخلخل موثر

در سامانه انتقالی که فقط با فرآیند جابه‌جایی همراه باشد شار انتقال ماده به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$F_{S_{adv}} = n_e C v_{as} = C v_s \quad (۳-۳)$$

^۱ Mechanical or Hydraulic dispersion

^۲ Molecular diffusion

که در آن :

F_{sadv} : شار انتقال ماده در اثر فرآیند جابه‌جایی $[ML^{-2}T^{-1}]$ در جهت s

C : غلظت^۱ ماده $[ML^{-3}]$

v_{as} : سرعت تراوش $[LT^{-1}]$ در جهت s

v_s : سرعت داریسی $[LT^{-1}]$ یا دبی ویژه $[L^3T^{-1}/L^2]$ در جهت s

۳-۱-۴ فرآیند پخشیدگی مولکولی

در یک محیط متخلخل یک ماده محلول از یک محل به محل دیگر منتقل و پخش می‌شود. پخشیدگی مولکولی فرآیند اتفاقی است که علت آن حرکت تصادفی ملکول‌های ماده حل شده در آب است. در این حرکت‌های تصادفی که ناشی از انرژی جنبشی ملکولهاست، ماده از منطقه با غلظت بیشتر به منطقه با غلظت کمتر منتقل می‌شود. بررسی کمی شار پخشیدگی مولکولی اولین بار توسط ادلف فیک^۲ فیزیکدان آلمانی در سال ۱۸۵۵ میلادی انجام شد. او بیان نمود که شار پخشیدگی مولکولی در حالت پایدار با گرادیان غلظت رابطه خطی دارد.

$$F_{sdiff} = -D_m \frac{\partial C}{\partial s} \quad (۴-۳)$$

که در آن:

F_{sdiff} : شار پخشیدگی مولکولی در جهت s $[M/L^3/T]$

D_m : ضریب پخشیدگی ماده در حال پخش $[L^2/T]$

C : غلظت ماده حل شده $[M/L^3]$

^۱ Concentration

^۲ Adolf E. Fick

رابطه (۴-۳) قانون اول فیک نامیده می‌شود و علامت منفی در سمت راست آن بیانگر آن است که انتقال ماده در جهت کاهش غلظت است.

برای استفاده از رابطه (۴-۳) در محیط‌های متخلخل باید ضریب پخشیدگی ماده را تعدیل کرد. بدین منظور از ضریب کاهش τ یا ضریب پیچاپیچی استفاده می‌شود. این ضریب بدون بعد است و از خصوصیات محیط متخلخل محسوب می‌شود و برای بیشتر خاکها مقدار آن بین $0/3$ تا $0/7$ متغیر است. برای محیط‌های متخلخل اشباع ضریب پیچاپیچی از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\tau = n^{\frac{1}{3}} \quad (۵-۳)$$

بنابراین رابطه (۴-۳) به صورت زیر در می‌آید.

$$F_{s_{aif}} = -n_e \tau D_m \frac{\partial C}{\partial s} = -D' \frac{\partial C}{\partial s} \quad (۶-۳)$$

۳-۱-۵ فرآیند پخشیدگی مکانیکی

پراکندگی مکانیکی یا هیدرودینامیکی یک فرآیند اختلاط مکانیکی است که به علت تغییرات محلی سرعت نسبت به سرعت متوسط جریان اتفاق می‌افتد. پراکندگی مکانیکی یک فرآیند اختلاط ناپذیر و برگشت ناپذیر است. مجموع پخشیدگی ملکولی و پراکندگی مکانیکی را پراکندگی هیدرودینامیکی یا به طور خلاصه پراکندگی می‌گویند. به معنی دیگر پراکندگی نتیجه اختلاط مکانیکی ذرات ماده به علت حرکت سیال (پراکندگی مکانیکی) و نیز پخشیدگی ملکولی ماده‌ی حل شده در سیال است.

۳-۱-۵-۱ شار پراکندگی یک بعدی

آزمایش‌ها در آزمایشگاه نشان می‌دهد که پراکندگی مکانیکی نیز تابع قانون فیک است و از این رو می‌توان آن را مشابه رابطه (۴-۳) فرمول‌بندی کرد بنابراین:

$$F_{sdis} = -n_e D_{mdis} \frac{\partial C}{\partial s} \quad (7-3)$$

که در آن شار پراکندگی مکانیکی در جهت s و D_{mdis} ضریب پراکندگی مکانیکی در آن جهت می‌باشد. لازم به ذکر است که ضریب D_{mdis} کم و بیش به صورت خطی با سرعت متوسط جریان متناسب است. در نهایت می‌توان این دو فرآیند را با هم ترکیب کرد تا شار کل انتشار ماده به دست آید، یعنی:

$$F_{sdis} = F_{sdif} + F_{smdis} \quad (8-3)$$

که در آن شار کل انتشار ماده به علت فرآیندهای پخشیدگی و پراکندگی مکانیکی یا پراکندگی هیدرودینامیکی در جهت s است. پس از قرار دادن رابطه (۴-۳) و (۷-۳) در رابطه (۸-۳) خواهیم داشت:

$$F_{sdis} = -n_e (D_{mdis} + D^*) \frac{\partial C}{\partial s} \quad (9-3)$$

یا

$$F_{sdis} = -n_e D \frac{\partial C}{\partial s} \quad (10-3)$$

که در آن $D = (D_{mdis} + D^*)$ ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی یا به اختصار ضریب پراکندگی در جهت s است.

۳-۱-۵-۲ شار پراکندگی در شکل کلی

شار پراکندگی برای یک سامانه سه بعدی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$F_{sdis} = -n_e \mathcal{D} \nabla C \quad (11-3)$$

که در آن \mathcal{D} تانسور ضریب پراکندگی است که تابع بردار سرعت، ضریب پخشیدگی و جهات پراکنده‌پذیری است.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_y & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_z \end{pmatrix} \quad (12-3)$$

که در آن:

$$D_{ij} = \left(\alpha_L \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{V_i V_j}{V^2} \right) \quad (13-3)$$

و در آنها:

α_L : پراکنده‌پذیری طولی^۱

α_T : پراکنده‌پذیری جانبی افقی و قائم^۲

V_i : مولفه بردار سرعت

δ_{ij} : تابع دلتا کرونیکر

پراکنده‌پذیری‌های α_L ، α_T دارای بعد طول $[L]$ و از ویژگی‌های محیط هستند. بدیهی است که اگر سرعت جریان آب زیرزمینی و پراکنده‌پذیری‌ها صفر باشند، ضرایب پراکنده‌پذیری نیز صفر خواهد شد.

۳-۱-۶ مولفه‌های شار انتقال-پخش در مختصات کارتزین

همانطور که گفته شد در انتقال یک ماده قابل حل در سامانه آب زیرزمینی، سه فرآیند همرفت پخشیدگی مولکولی و پراکنده‌گی مکانیکی تواما موثرند. بنابراین در نهایت بردار شار انتقال ماده به علت فرآیندهای مذکور به صورت زیر خواهد بود.

¹ Longitudinal dispersivity

² Transverse dispersivity

$$F = F_x i + F_y j + F_z k \quad (۱۴-۳)$$

یا

$$F = n_e V_a C - n_e D \nabla C \quad (۱۵-۳)$$

۳-۱-۷ معادلات دیفرانسیلی ماده حل شده در محیط متخلخل بدون جذب و تجزیه در حالت کلی

حجم مکعبی به ابعاد dx ، dy و dz از یک محیط متخلخل همگن و با تخلخل موثر n_e را در نظر

بگیرید (شکل ۳-۱). F_x ، F_y ، F_z به ترتیب شارهای جرمی در جهت‌های x ، y و z را نشان

می‌دهد. بنابراین کل مقدار ماده حل شده که وارد حجم می‌شود عبارت است از:

کل شار ورودی = شار ورودی در جهت x + شار ورودی در جهت y + شار ورودی در جهت z

$$F_{\text{ورودی}} = F_x dx dz + F_y dx dz + F_z dx dy \quad (۱۶-۳)$$

و مقدار کل ماده حل شده که از حجم معیار مکعبی خارج می‌شود عبارت است از:

$$F_{\text{خروجی}} = \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) dy dz + \left(F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy \right) dx dz + \left(F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz \right) dx dy \quad (۱۷-۳)$$

همچنین نرخ خالص تغییر جرم ماده‌ی حل شده در داخل حجم معیار برابر است با:

$$\frac{\partial (n_e C dx dy dz)}{\partial t} = n_e \frac{\partial C}{\partial t} dx dy dz \quad (۱۸-۳)$$

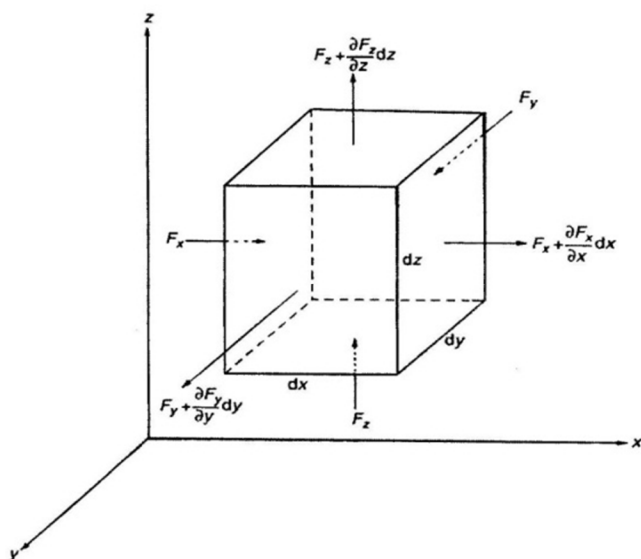
در رابطه (۱۸-۳) حجم دیفرانسیلی مشخص شده به علت ثابت بودن ابعاد ثابت می‌باشد و بنابراین از

داخل علامت مشتق خارج گردیده است. بر اساس اصل بقای ماده برای یک ماده حل شده واکنش‌پذیر،

باید اختلاف بین شارهای ورودی و خروجی از حجم معیار با نرخ تغییر ماده حل شده در حجم معیار برابر

باشد، یعنی:

$$\left[\begin{array}{l} \text{شار ورودی ماده حل} \\ \text{شده به حجم معیار} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{شار خروجی ماده حل} \\ \text{شده از حجم معیار} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{نرخ خالص تغییر جرم ماده} \\ \text{حل شده در داخل حجم معیار} \end{array} \right] \quad (19-3)$$



شکل ۱-۳: حجم معیار مکعبی برای نشان دادن شار ورودی و خروجی

در نهایت پس از قرار دادن روابط (۱۵-۳)، (۱۶-۳) و (۱۷-۳) در رابطه (۱۹-۳) و ساده کردن آن معادله پیوستگی برای انتقال ماده‌ی حل شده به شکل زیر حاصل خواهد می‌شود.

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = -n_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (20-3)$$

با جایگذاری رابطه (۱۵-۳) در رابطه (۲۰-۳) و تقسیم طرفین معادله بر n_e نتیجه زیر به دست می‌آید.

$$\nabla(\mathcal{D}\nabla C) - \nabla(VC) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (21-3)$$

رابطه فوق معادله دیفرانسیل حاکم بر انتقال ماده حل شده در آبخوانها بدون جذب و واپاشی سطحی در حالت کلی است.

۳-۱-۸ معادلات دیفرانسیلی ماده حل شده در محیط متخلخل در حالت یکبعدی

معادلاتی که در بخش‌های قبل ارائه شدند بر اساس فرض زیر استخراج شده‌اند

(محمودیان شوستری، ۱۳۸۹).

✓ در حین انتقال یک ماده حل شده به همراه جریان، آن ماده، جذب سطح ذرات جامد

خاک نمی‌شود. همچنین آن ماده از سطح ذرات جامد دفع نمی‌گردد.

بر این اساس معادله حرکت یکبعدی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (22-3)$$

تحت شرایط جذب ماده، فقط جمله زمان‌دار $\frac{\partial C}{\partial t}$ در معادلات دیفرانسیل حاکم تغییر می‌یابد. به بیان دیگر

تاثیر فرآیند جذب سطحی برای حالت‌های یکبعدی، دوبعدی و سه بعدی معادلات انتقال ماده یکسان

است. برای در نظر گرفتن اثر جذب یا دفع سطحی می‌توان معادله انتقال - پراکندگی یک ماده حل شده

در یک محیط متخلخل همگن را برای حالت یکبعدی به صورت زیر نوشت.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - G = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (23-3)$$

که در آن G یک جمله تولید- مصرف است و نشان دهنده ی نرخ ماده حل شونده می‌باشد که از محلول

برداشته یا به آن اضافه می‌شود. G دارای بعد $[ML^{-3}T^{-1}]$ می‌باشد و آن معرف جرم ماده‌ی حل شده در

حجم واحد محلول و در زمان واحد است. در یک محیط متخلخل که ماده حل شده در محلول، جذب

سطح ذرات خاک می‌شود، جمله G در معادله (۳-۲۴)، معرف تعامل بین ماده‌ی حل شده در محلول و

ذرات جامد محیط متخلخل می‌باشد. در این حالت، می‌توان برای G رابطه زیر را نوشت:

$$G = \frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (24-3)$$

که در آن:

S : جرم ماده جذب شده از فاز مایع در جرم واحد فاز جامد محیط متخلخل است $[M/M]$

ρ_b : جرم مخصوص ظاهری محیط متخلخل خشک $[ML^{-3}]$

(۱) فرآیندهای شیمیایی و رسیدن آن‌ها به حال تعادل در مقایسه با نرخ جریان، سریعاً اتفاق می‌افتند.

(۲) تحت شرایط ایزوترمال (دمای ثابت)، غلظت ماده‌ی حل شده در محلول فقط تابع غلظت ماده‌ی حل شده در فاز جامد S است.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (25-3)$$

پس از قرار دادن معادله (۲۵-۳) در معادله (۲۴-۳) نتیجه می‌شود.

$$G = \frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (26-3)$$

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \left(1 + \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial S}{\partial C} \right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (27-3)$$

اجزای ماده‌ی حل شده در محلول را که در حین انتقال، جذب فاز جامد سامانه آب زیرزمینی می‌گردند، می‌توان با آزمایش‌هایی اندازه‌گیری^۱ کرد.

^۱ Batch tests

۳-۱-۹ ایزوترم فرندلیخ^۱

معادلات ریاضی متعددی برای ایزوترم سطحی وجود دارد. بیشترین معادلات ریاضی که در عمل برای ایزوترم مورد استفاده قرار می‌گیرند بر مبنای مدل ریاضی ایزوترم فروندلیخ وضع شده‌اند. معادله فروندلیخ یک رابطه‌ی غیرخطی بین غلظت ماده حل شده در فاز جامد (S) و غلظت ماده‌ی حل شده در فاز مایع (C) است.

$$S = KC^N \quad (28-3)$$

که در آن K و N ضرایبی هستند که با استفاده از داده‌های هر آزمایش تعیین می‌گردند. این ضرایب بسته به نوع ماده حل شده، طبیعت محیط متخلخل و شرایط سامانه آب زیرزمینی وابسته هستند. پس از قرار دادن رابطه (۲۸-۳) در رابطه (۲۷-۳) نتیجه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \left(1 + \frac{\rho_b}{n} NKC^{N-1}\right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (29-3)$$

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = R_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (30-3)$$

که در آن:

$$R_d = \left(1 + \frac{\rho_b}{n} NKC^{N-1}\right) \quad (31-3)$$

R_d را عامل کندسازی یا تاخیر^۲ می‌گویند. این عامل در واقع بیانگر این است که سرعت پیشروی ماده وارد شده به سامانه آب زیرزمینی از سرعت جریان آب کندتر است. برای اکثر حالتها $N=1$ می‌باشد و آن به این معنی می‌باشد که ایزوترم سطحی از نوع خطی می‌باشد. در ایزوترم سطحی خطی،

¹ Freundlich Isotherm

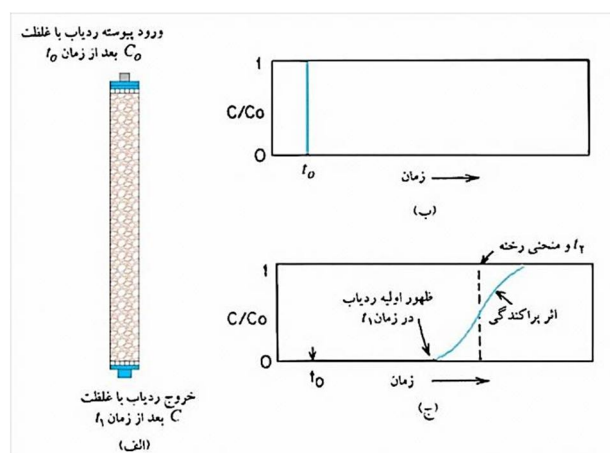
² Retardation factor

نمایش مقادیر S در مقابل C در دستگاه مختصات، یک خط مستقیم است که از مبدا مختصات می‌گذرد. شیب این خط مستقیم را K_d می‌نامند. K_d را می‌توان برای یک جز ماده‌ی حل شده، از طریق ترسیمی تعیین کرد. K_d را ضریب توزیع^۱ می‌نامند که بیانگر شدت جذب ماده‌ی حل شده از محلول توسط ذرات جامد در محیط است. به عنوان مثال کاتیون‌ها بیش از آنیون‌ها و کاتیون‌های دوظرفیتی بیش از یک ظرفیتی جذب ذرات جامد می‌شوند. ضریب توزیع را می‌توان به صورت زیر بیان نمود.

$$K_d = \frac{\text{جرم ماده حل شده بر روی فاز جامد در جرم واحد فاز جامد}}{\text{غلظت ماده‌ی حل شده در محلول}} \quad (3-32)$$

۳-۱-۱۰ منحنی BTC^۲

یکی از معمولترین روشهای مستقیم توضیح معنی فیزیکی معادلات جابه‌جایی - پراکندگی در حالت یک‌بعدی، آزمایش کلاسیک نشان داده شده در شکل ۳-۲ است. در این آزمایش ابتدا ستون پر شده از محیط متخلخل از آب اشباع می‌شود و جریان آب در شرایط حالت پایدار از آن می‌گذرد.

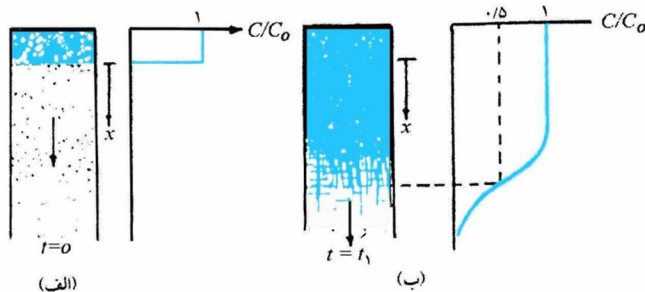


شکل ۳-۲: پراکندگی طولی یک ردیاب در حین عبور از یک ستون محیط متخلخل

^۱ Distribution Coefficient

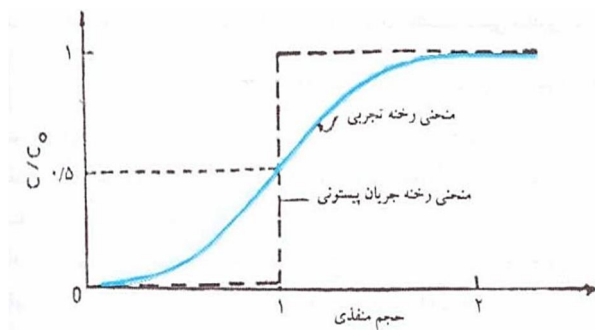
^۲ Breakthrough curve (BTC)

سپس در یک زمان t_0 ، از سطح بالای ستون یک ماده ردیاب غیر واکنشی با غلظت C_0 به طور پیوسته وارد آن می‌شود. فرض بر آن است که غلظت ماده‌ی ردیاب در سرتاسر ستون قبل از ورود ماده‌ی ردیاب به داخل آن صفر می‌باشد. بدیهی است که محلول ردیاب پس از ورود به ستون شروع به جابه‌جایی و پراکندگی می‌نماید و به تدریج جایگزین آب در ستون می‌گردد. در شروع آزمایش، هنگامی که محلول ردیاب از سطح بالای ستون وارد آن می‌شود، مرز بین آن و آب در ابتدای ستون مشخص و قاطع است. اما این مرز مشخص ناپایدار و زودگذر است، زیرا فرآیندهای جابه‌جایی و هیدرودینامیکی موجب اختلاط محلول ردیاب و آب داخل ستون می‌شود در نتیجه این اختلاط یک حجم سوزنی طویل از ردیاب در پیشانی مخلوط دیده خواهد شد (شکل ۳-۳ ب).



شکل ۳-۳: تصویر شماتیک از تاثیر پراکندگی هیدرودینامیکی

این حجم سوزنی با پشروی انتقال ردیاب، گسترده‌تر و بزرگ‌تر می‌گردد. معمولاً جهت آسانی، غلظت ماده ردیاب در ستون بر حسب غلظت نسبی آن بیان می‌شود. اگر غلظت ماده ردیاب در ستون و یا در خروجی آن برابر با C باشد، نسبت $(\frac{C}{C_0})$ را غلظت نسبی آن می‌گویند. منحنی BTC را معمولاً به صورت غلظت نسبی در مقابل زمان یا تعداد حجم‌های منفذی ترسیم می‌کنند. شکل ۳-۴ منحنی رخنه را در مقابل تعداد حجم‌های منفذی در خروجی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: منحنی BTC در محل خروجی

۳-۱-۱ پاسخ تحلیلی معادله انتقال - پخش در حالت یک بعدی

برای بیان حرکت نانوسیالات در محیط متخلخل یک بعدی از رابطه (۳-۳۰) استفاده می شود.

Alves و VanGenuchten پاسخ معادله فوق را با فرض تزریق منبع نقطه ای پیوسته و با قبول شرایط

اولیه و شرایط مرزی زیر ارائه کرده اند (Bear, et al., 2010).

شرایط اولیه:

$$C(x, 0) = 0 \quad \text{در } t = 0 \quad \text{برای } 0 < x < \infty$$

شرایط مرزی:

$$C(0, t) = C_0 \quad \text{در } x = 0 \quad \text{برای } t > 0$$

$$\frac{\partial C(\infty, t)}{\partial x} = 0 \quad C(\infty, t) = 0 \quad \text{در } x = \infty \quad \text{برای } t \geq 0$$

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - Ut/R_d}{2\sqrt{D_x t/R_d}} \right) + \exp \left(\frac{xU}{2D_x} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + Ut/R_d}{2\sqrt{D_x t/R_d}} \right) \right] \quad (3-33)$$

که در آن () erfc تابع خطای مکمل است. برای حالتی که $R_d = 1$ رابطه (۳-۳۳) بصورت زیر

نوشته می شود.

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - Ut}{2\sqrt{D_x t}} \right) + \exp \left(\frac{xU}{D_x} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + Ut}{2\sqrt{D_x t}} \right) \right] \quad (3-34)$$

۱۲-۱-۳ معرفی متد Brigham برای تعیین ضریب پراکندگی مکانیکی

برای تعیین ضریب پراکندگی با استفاده از متد گفته شده ابتدا معادله (۳-۲۱) بی بعد شده است.

$$X = \frac{x}{L}; T = \frac{tU}{L}$$

$$\partial X = \frac{1}{L} \partial x; \partial T = \frac{U}{L} \partial t \rightarrow \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial X}; \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{L}{U} \frac{\partial C}{\partial T}; \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{L} \frac{\partial C}{\partial X} \right) = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

$$\frac{D_x}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{U}{L} \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{U}{L} \frac{\partial C}{\partial T} = 0 \rightarrow \frac{D_x}{LU} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{\partial C}{\partial T} = 0$$

با فرض $P_L = \frac{LU}{D_x}$ معادله فوق بصورت زیر در می آید:

$$\frac{1}{P_L} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{\partial C}{\partial T} = 0$$

P_L عدد بدون بعد پکله^۱ است که نشان دهنده نقش هر یک از دو فرآیند پخشیدگی و پراکندگی هیدرودینامیکی در پراکندگی مواد درون سیال است. این عدد که نشان دهنده نسبت نرخ جابجایی به وسیله پراکندگی هیدرودینامیکی به نرخ جابجایی به وسیله پخشیدگی است، نشان می دهد که چه مقدار از ماده حل شده از طریق پراکندگی هیدرودینامیکی و چه مقدار از طریق پخشیدگی، پراکنده شده است. (Charbeneau, 2006).

در رابطه (۳-۳۹) اگر مقدار $\frac{xU}{D_x}$ بزرگتر از ۵۰۰ باشد جمله دوم داخل کروشه تقریباً برابر صفر است و می توان از آن صفر نظر کرد و بنابراین معادله فوق به فرم زیر در می آید.

^۱Pecllet Number

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - Ut}{2\sqrt{D_x t}} \right) \right] \quad (35-3)$$

با توجه به پارامترهای بی بعد فوق رابطه ذکر شده را می توان به صورت زیر نوشت.

$$C(x, T) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left((1 - T) \sqrt{\frac{P_L}{4T}} \right) \right] \quad (36-3)$$

Brigham و همکارانش پارامتر بی بعد مقایس کننده ی زمانی زیر را معرفی کرده اند و با استفاده از آن رابطه (36-3) را بازنویسی نموده اند (*Charbeneau, 2006*).

$$\zeta = \frac{T - 1}{\sqrt{2T}} \quad (37-3)$$

$$C(X = 1, \zeta) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(-\zeta \sqrt{\frac{P_L}{2}} \right) \right] \quad (38-3)$$

با برقراری یک رابطه میان تابع توزیع خطا و تابع توزیع نرمال تجمعی $(\operatorname{erfc}(X) = 2N(-(2X)^{0.5}))$ معادله فوق را می توان به صورت زیر نوشت.

$$C(X = 1, \zeta) = C_0 N(\zeta \sqrt{P_L}) \quad (39-3)$$

در فصل چهارم با استفاده از خواص توزیع نرمال داده های حاصل از آزمایش برای تعیین ضریب پراکندگی مکانیکی تحلیل شده اند.

۳-۱-۱۳ تئوری CFT

به دلیل نوپا بودن علم‌نانو و ناشناخته بودن محصولات آن، محققان به دنبال تایید یا رد درستی تئوری‌های موجود در ارتباط با محصولات این فناوری هستند. در این بین تئوری CFT^1 در ارتباط با جذب امولسیون نانو ذرات در محیط‌های متخلخل بحث و گفتگو می‌کند. تئوری CFT اولین بار توسط YAO همکارانش در سال 1971 معرفی گردیده است (Tufenkji, et al., 2004). در این تئوری S که بیان‌گر غلظت ماده حل شده در فاز جامد است دارای رابطه زیر با غلظت می‌باشد.

$$S(x) = \frac{t_0 n_e k_{att}}{\rho_b} C(x) \quad (40-3)$$

که در آن:

k_{att} : ضریب نرخ جذب $[1/T]$

ρ_b : جرم مخصوص ظاهری محیط خشک

t_0 : مدت زمان گذشته از شروع تزریق ماده با غلظت C_0

k_{att} : ضریب نرخ جذب است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$k_{att} = \frac{3(1 - n_e)U}{2d_c} \eta \quad (41-3)$$

در رابطه فوق η ضریب احتمال برخورد منجر به حذف نام دارد و طبق تحقیقات $Tufenkji$ و $Elimelech$ با

استفاده از رابطه (۳-۴۲) محاسبه می‌شود. (Tufenkji, و غیره, ۲۰۰۵)

$$\eta = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{(1 - n_e)} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (42-3)$$

¹ Classical colloidal Filtration theory

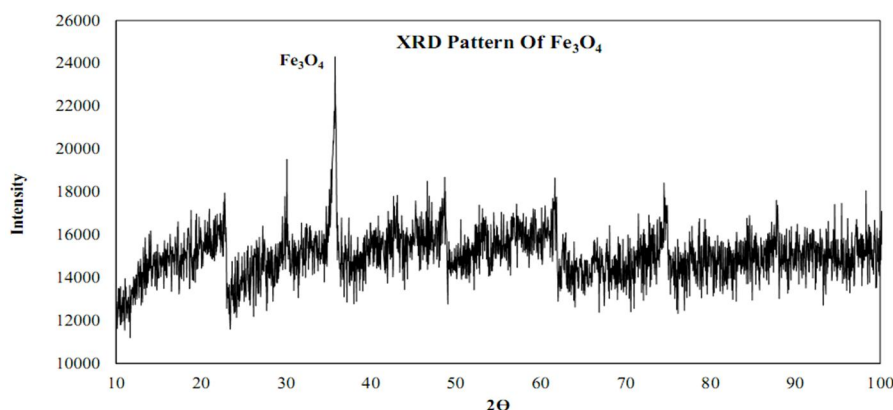
با نگاهی دوباره به معادله (۳-۴۰) و همچنین به تعریف ایزوترم خطی فرندلیخ می توان نوشت:

$$S = k_d C \Rightarrow k_d = \frac{t_0 n_e k_{att}}{\rho_b} \quad (۳-۴۳)$$

۳-۲ مواد

۳-۲-۱ نانوذرات اکسید آهن

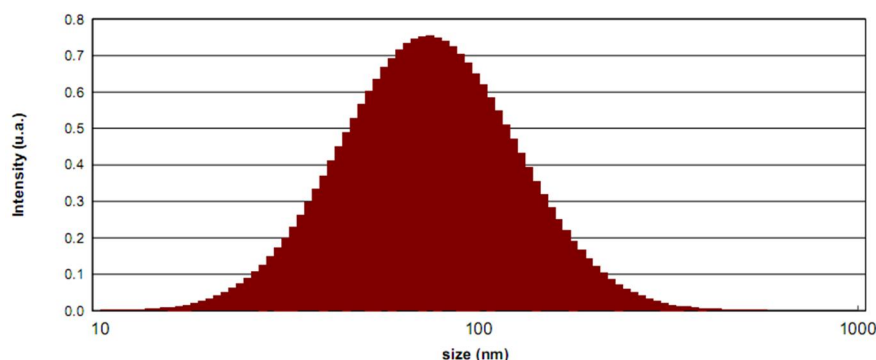
نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) مورد استفاده از انسیتو پاستور تهران خریداری شده است. برای تعیین درجه خلوص و ابعاد ذرات به ترتیب از آزمایشات پراکنش پرتو ایکس (XRD) و توزیع اندازه ذرات (PSD^1) استفاده شده است.



نمودار ۳-۱: نتایج آزمایش پراکنش پرتو ایکس آهن سه ظرفیتی

با استفاده از پراکنش پرتو ایکس خلوص ذرات اکسید آهن مشخص شد. زوایه پرتو بازتاب شده در تحلیل XRD برابر با $35/26$ که نشان دهنده خلوص بالای ذرات اکسید آهن (III) می باشد. تحلیل پرتو ایکس با انرژی $40KV$ و جریان $30mA$ و با آند مسی انجام شده است. نمودار ۳-۱ نتایج آزمایش پراکنش پرتو ایکس را نشان می دهد، همچنین نمودار ۳-۲ نتایج آزمایش PSD را نشان می دهد. نتایج آزمایش انجام شده نشان می دهد که ذرات مورد استفاده دارای ابعاد نانو می باشند.

¹ Particle Size Distribution




نمودار ۲-۳: توزیع ذرات نانو در فاز جامد

۲-۲-۳ پلی اکریلیک اسید

در این آزمایش از پلی اکریلیک اسید برای پایدار ساختن محلول نانو سیال استفاده شده است. پلی اکریلیک اسید یک ماده تجاری و بی خطر برای محیط زیست است که برای پایدار کردن نانو ذرات از آن استفاده می شود با این حال اطلاعات اندکی در ارتباط با رفتار نانو ذرات اکسید آهن به همراه پلی اکریلیک اسید درامولسیون مورد استفاده برای تزریق در اختیار است. *PAA*، دارای زنجیره هایی است که هنگامی که در آب حل می شوند پروتون های خود را از دست می دهد و در نتیجه پلیمر دارای بار منفی می شود بنابراین با احاطه نانو ذرات اکسید آهن (*III*) که دارای بار مثبت هستند توسط گروه های کربوکسیلی، شرایطی را ایجاد می کند که نیروهای دافعه به مراتب بزرگتر از نیروهای جاذبه گشته و مانع از بهم چسبیدگی نانو ذرات شده و به پایداری آنها کمک می کند (*Lin, et al., 2009*) (*Kanel, et al., 2007*).

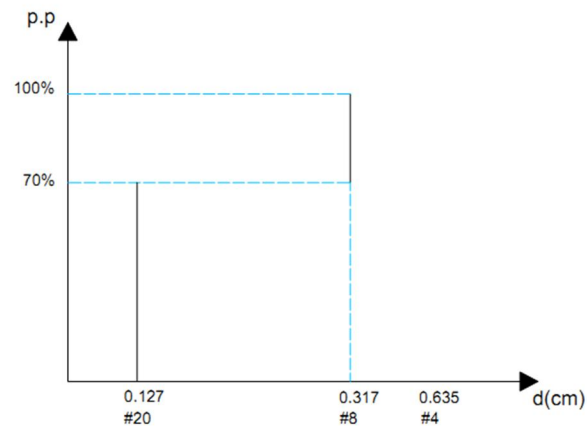
PAA مورد استفاده از کارخانه *SIGMA-ALDRICH* خریداری شده و دارای جرم مولی 1800 g/mol می باشد. در جدول ۱-۳ مشخصات این ماده گردآوری شده است.

جدول ۳-۱: مشخصات فنی PAA

مشخصات فنی PAA	
93001-01-4	Case number
C19501	KEGG
۲ تا ۸ درجه سانیتگراد	دمای نگهداری
$(C_3H_4O_2)_n$	فرمول شیمیایی
	سطح خطر

۳-۲-۳ محیط متخلخل

در این سلسله آزمایشات از گوی‌های شیشه‌ای به عنوان محیط متخلخل استفاده شده است. در آزمایش دانه‌بندی، اندازه متوسط این گوی‌های شیشه‌ای در حدود ۰/۱۸ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که در این آزمایش تمامی گوی‌ها از الک ۴ رد شده‌اند و بر روی الک ۲۰ مانده‌اند. همچنین پارامتر تخلخل محیط نیز برابر با ۰/۳ محاسبه شده است.



نمودار ۳-۳: منحنی دانه‌بندی محیط متخلخل

$$n_e = \frac{V_V}{V} = \frac{64}{38 \times 3/14 \times 1/75^2} \approx \%30$$

در این رابطه برای محاسبه V_V ، ستون پر شده از گوی‌های شیشه‌ای را به گونه‌ای که تمامی هوای آن خارج شده باشد با آب اشباع کرده و سپس حجم آب استفاده شده را محاسبه نموده‌ایم.

۴-۲-۳ تعیین نفوذپذیری آب در محیط متخلخل

برای اندازه‌گیری نفوذپذیری آب در محیط متخلخل از سیستم طراحی شده برای آزمایش اصلی استفاده کرده‌ایم. این سیستم دقیقاً مشابه سیستمی است که در آزمایش تعیین نفوذپذیری به روش بار ثابت استفاده می‌شود. برای اطمینان از صحت نتایج این آزمایش ۳ بار تکرار شده است، که نتایج آن در جدول ۲-۳ نشان داده شده است. پس از تعیین نفوذپذیری آب در محیط، سرعت دارسی و عدد رینولدز جریان نیز محاسبه شده‌اند تا اطمینان حاصل شود که جریان در محدوده جریان‌های آرام است.

جدول ۲-۳: نتایج آزمایش نفوذپذیری آب در محیط متخلخل

۵	۱۵	۱۵	$h(cm)$
۳۸	۳۸	۳۸	$L(cm)$
۴۴۰	۲۴۵	۴۴۰	$V(cm^3)$
۹/۶۱	۹/۶۱	۹/۶۱	$A(cm^2)$
۵۴۰	۳۰۰	۵۴۰	$t(s)$
۰/۲۹	۰/۸۲	۰/۸۱	$Q(cm^3/s)$
۰/۲۳	۰/۲۲	۰/۲۱	$k(cm/s)$
۱۹۶	۱۸۵/۸۸	۱۸۵/۴۶	$k(m/day)$
۲۵/۸	۷۳/۴	۷۳/۲	$V(m/day)$
۰/۸۳	۲/۳۷	۲/۳۶	Re

در جدول فوق آخرین پارامتر عدد رینولدز جریان است. تغییر وضعیت جریان از ورقه‌ای به متلاطم را در جریانهای آب زیرزمینی نمی‌توان با یک عدد رینولدز معین مشخص کرد. یک توافق کلی است که جریان ورقه‌ای به ازای یک مقدار از عدد رینولدز واقع بین ۱ تا ۱۰ به جریان متلاطم تبدیل می‌شود. بنابراین در مسائل عملی، ممکن است قانون داری را برای اعداد رینولدز کمتر از ۱۰ نیز به کار برد (محمودیان شوشتری، ۱۳۸۹). اگر عدد رینولدز بزرگ‌تر از ۱۰ باشد جریان متلاطم است و استفاده از قانون داری اعتباری ندارد. در اینجا به این دلیل که برای آب که مشخصاً ویسکوزیته کمتری از نانو سیال دارد جریان در محدوده آرام قرار دارد، می‌توان با قاطعیت گفت که هنگام استفاده از نانوسیال نیز جریان در محدوده آرام باقی می‌ماند.

۳-۲-۵ تعیین نفوذپذیری نانو سیال در محیط متخلخل

برای تعیین نفوذپذیری نانو سیال نیز به طور مشابه از آزمایش فوق استفاده شده است. برای سه غلظت ساخته شده، هر کدام، سه نفوذپذیری محاسبه شده است که نتایج آن در جدول زیر آمده است.

جدول ۳-۳: تعیین نفوذپذیری نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید)

نفوذپذیری نانو سیال (cm/s)		
$500\ ppm$	$100\ ppm$	$20\ ppm$
۰/۰۲۶	۰/۰۳۷	۰/۱۴۱

۳-۲-۶ تعیین چگالی و ویسکوزیته دینامیکی نانو سیال

برای تعیین چگالی نانوسیال از هر غلظت ساخته شده به همراه PAA ، ۱۰ سی‌سی از حجم ساخته شده را بر روی ترازویی با دقت میلی‌گرم قرار داده و جرم آن را اندازه‌گیری کرده و در نهایت از تقسیم جرم بر حجم چگالی نانو سیال حاصل شده است.

جدول ۳-۴: تعیین چگالی نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی اکریلیک اسید)

چگالی نانو سیال (gr/cm^3)		
۵۰۰ ppm	۱۰۰ ppm	۲۰ ppm
۱/۰۴۵	۱/۰۲۱	۱/۰۰۵

همچنین برای تعیین ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال از روش ذیل استفاده کرده ایم. در این روش با استفاده از نفوذپذیری آب و نفوذپذیری نانوسیال که در مراحل قبلی اندازه گیری شده اند و با استفاده از رابطه زیر ویسکوزیته دینامیکی نانوسیال را محاسبه کرده ایم.

$$K = \frac{\rho g k}{\mu}$$

در این رابطه:

ρ : چگالی سیال

g : شتاب جاذبه

k : نفوذپذیری ذاتی که تنها وابسته به محیط متخلخل است

μ : ویسکوزیته دینامیکی سیال

با توجه به رابطه فوق می توان نوشت:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \frac{k_1}{k_2} \times \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

در رابطه فوق به دلیل اینکه محیط آزمایش تغییری نکرده و تنها نانوسیال است که جایگزین آب شده

می توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \frac{k_1}{k_2} \times \frac{\mu_2}{\mu_1} \rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

با توجه به رابطه فوق مقادیر ویسکوزیته دینامیکی برای غلظت‌های مختلف نانوسیال در جدول ۳-۵ آمده است.

جدول ۳-۵: تعیین ویسکوزیته دینامیکی برای غلظت‌های مختلف نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید)

ویسکوزیته دینامیکی نانو سیال ($N.s/m^2$)		
۵۰۰ ppm	۱۰۰ ppm	۲۰ ppm
۰/۰۱۰۶	۰/۰۰۷۱۳	۰/۰۰۱۹۵

۳-۳ روش‌ها

۳-۳-۱ آزمایش نشست (بررسی پایداری نانو ذرات پوشش داده شده)

به منظور بررسی تاثیر *PAA* در پایدار ساختن نانو ذرات اکسید آهن آزمایشی به شرح ذیل انجام شده است. در این آزمایش امولسیون از آب، نانوذرات اکسید آهن و *PAA* ساخته شده است و آن را درون کوت^۱ (نمونه‌گیر شیشه‌ای) دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش^۲ قرار داده و دستگاه در بازه‌های زمانی مشخص، مقدار انرژی جذب شده مربوط به یک طول موج مشخص را اندازه‌گیری می‌کند. با کنار هم قراردادن مقادیر جذب اندازه‌گیری شده و مقایسه آنها با میزان جذب در شروع آزمایش می‌توان پایداری امولسیون نانو سیال را بررسی کرد.

به منظور انجام آزمایشات سه غلظت ۲۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ ppm از نانو ذرات آهن با استفاده از آب دیونیزه و *PAA* با نسبت‌های وزنی ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ ساخته شده و همچنین یک نمونه بدون استفاده از *PAA* ساخته

^۱ *Cuvette*

^۲ *UV Spectrophotometer*

شده و سپس به مدت سه ساعت از هر یک از نمونه‌ها آزمایش نشست گرفته شده است. لازم به ذکر است که قبل از انجام آزمایش نشست هر کدام از نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسنیک تحت امواج با توان ۵۰kw قرار گرفته‌اند.

جدول ۳-۶: میزان مواد مصرف شده برای ساخت امولسیون نانو سیال (نسبت ۱:۲ نانو ذره به پلی‌اکریلیک‌اسید)

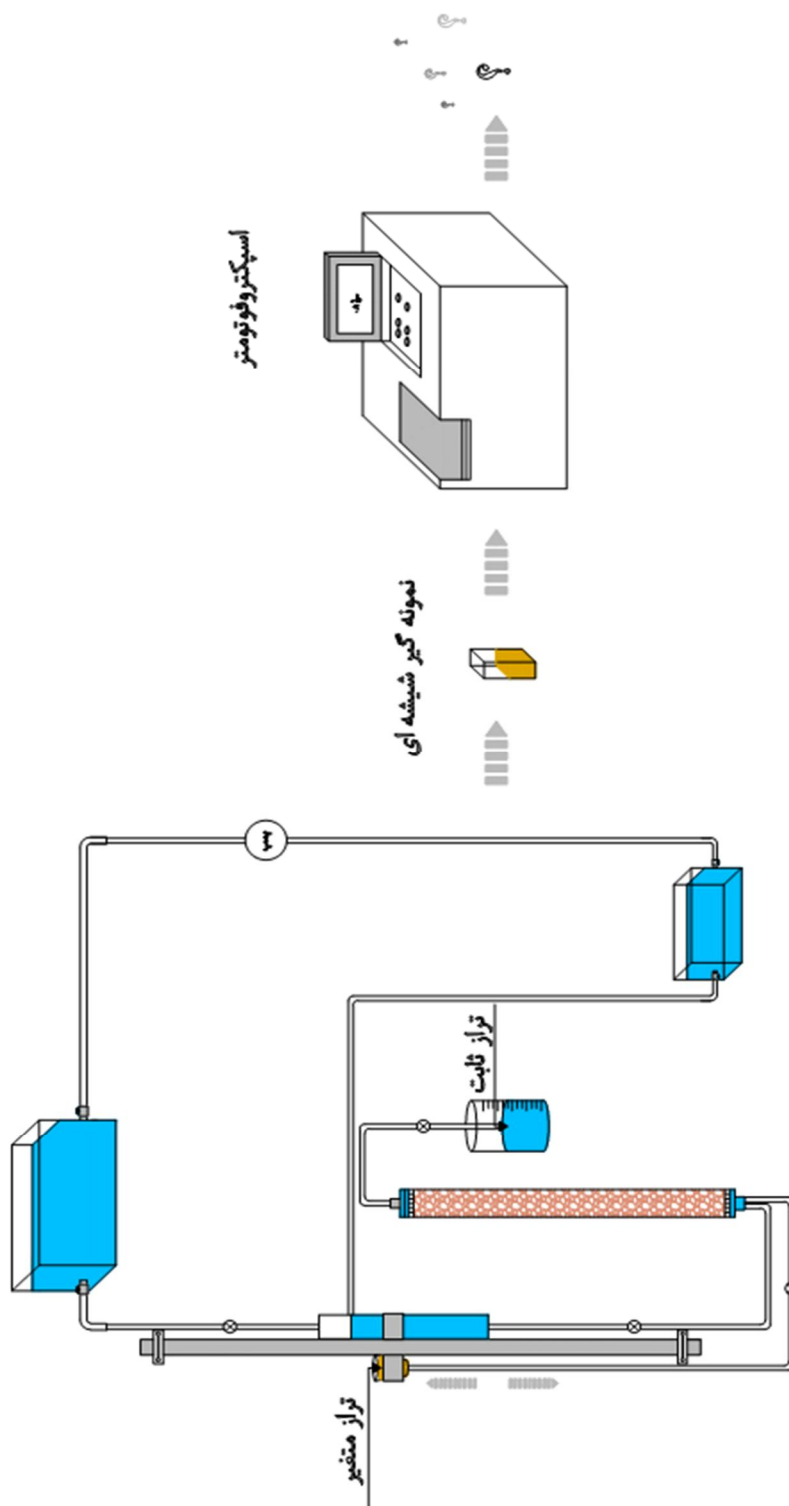
غلظت (میلی گرم بر لیتر)	نانو اکسید آهن مورد استفاده (برحسب میلی گرم)	پلی اکریلیک اسید (PAA) مورد استفاده (برحسب میلی گرم)
۲۰	۴/۴	۸/۸
۱۰۰	۲۲	۴۴
۵۰۰	۱۱۰	۲۲۰

۳-۴ آزمایش حرکت در محیط یک بعدی

در انجام آزمایش یک بعدی از یک استوانه به قطر ۳/۵ و طول ۳۸ سانتی متر حاوی ذرات تشکیل دهنده محیط متخلخل استفاده شده است ($L/D > 10$). حرکت در ستون استوانه‌ای را با تقریب قابل قبولی می‌توان یک بعدی در نظر گرفت، در نتیجه حرکت ماده تزریق شده فقط وابسته به طول لوله (x) خواهد شد. برای ایجاد اختلاف هد هیدرولیکی از دو منبع با دو تراز آب متفاوت استفاده شده است. جهت جریان ورودی از پایین به بالا بوده تا از گیر افتادن حباب هوا در داخل محیط متخلخل و در نتیجه بروز خطاهای احتمالی جلوگیری شود.

شکل ۳-۵ تصویر شماتیک از سیستم طراحی شده برای انجام آزمایش، و شکل ۳-۶ تصویر از سیستم‌نهایی طراحی شده و نصب گردیده در آزمایشگاه را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳-۶ مشخص است برای ایجاد جریان دائمی از یک لوله دیگر که متحرک بوده و می‌توان در آن تراز آب را ثابت

نگاه داشت استفاده شده است. ورود آب به این لوله از منبع بالادست بوده و خروجی به لوله حاوی محیط متخلخل متصل است. برای ثابت نگه داشته شدن تراز آب در لوله، روزنه‌ای در ارتفاع مشخصی از آن تعبیه شده تا بوسیله آن آب مازاد بر تراز خواسته شده از درون آن سریز و به منبع دیگری فرستاده شود و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. در این آزمایشات پس از تزریق نانو سیال به درون محیط در فواصل زمانی مشخص غلظت در خروجی لوله آزمایش اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت با استفاده از داده‌های جمع‌آوری شده منحنی *BTC* در محل خروجی ترسیم می‌گردد. در انجام این آزمایش از سه غلظت به همراه *PAA* با نسبت وزنی ۱:۲ استفاده شده است. همچنین برای بررسی تاثیر سرعت بر انتقال نانوسیال از سه هد ارتفاعی متفاوت ۵، ۱۵ و ۲۵ سانتیمتر برای انجام آزمایش استفاده شده است. در این آزمایش دو برابر حجم منفذی محیط آزمایش، نانو سیال پایدارشده با *PAA* با نسبت وزنی ۱:۲ در غلظت‌های ۲۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ ppm ساخته شد. قبل از تزریق ابتدا محیط متخلخل توسط محلول اسید هیدروکلریک ۰/۲ مولار شسته شده و سپس توسط آب دیونیزه به طور کامل اشباع گردیده تا تمام هوای مابین دانه‌ها از محیط خارج شود. بعد از آن، تزریق نانو سیال به محیط از محل ورودی شروع شده و همزمان با عبور نانو سیال از درون محیط، نمونه‌گیری از محل خروجی در بازه‌های زمانی مشخص انجام گردید. سپس نمونه را درون دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده و در آنجا غلظت هر نمونه قرائت شد. این آزمایش در غلظت‌های مختلف و در سرعت‌های مختلف نانوسیال تکرار شد.



شکل ۳-۵: تصویر شماتیک از سیستم طراحی شده



شکل ۳-۶: تصویر سیستم نهایی طراحی شده

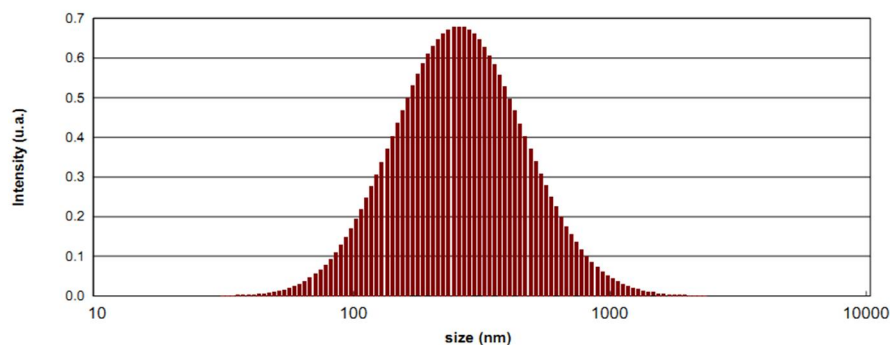
نتایج، بحث و بررسی آنها

پیشگفتار

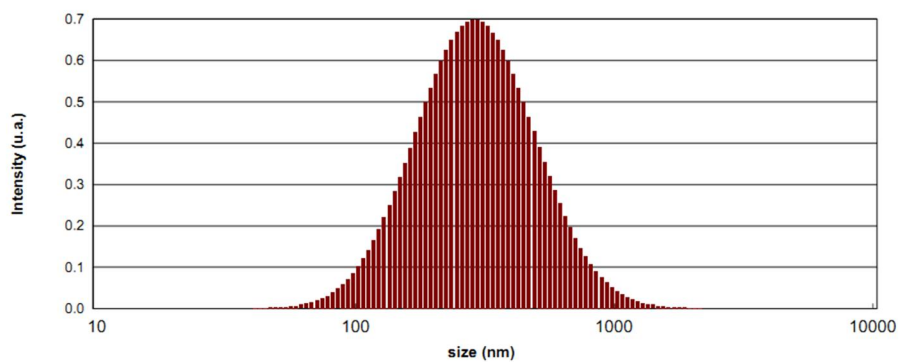
در این فصل در ابتدا نتایج آزمایش نشست نانو سیال در غلظت‌های مختلف ارائه شده و برای تفسیر صحت نتایج به دست آمده از قانون استوکس بهره برده شده است. سپس روابط مربوط به حرکت امولسیون نانو سیال اکسید آهن (III) پایدار شده توسط PAA به همراه تحلیل آنها ارائه شده و همچنین پارامترهای مختلفی را که در معادلات حاکم بر جریان نقش دارند محاسبه شده‌اند. در انتها نیز پاسخ‌های حل تحلیلی و نتایج آزمایشگاهی با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

۴-۱ نتایج آزمایش نشست

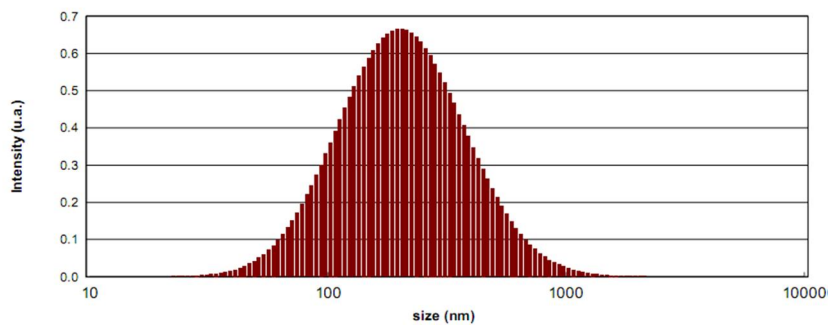
ابتدا از نانوسیالهای ساخته شده آزمایش PSD گرفته شد که نتایج آن در نمودارهای زیر آماده است. نتایج آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که ذرات پراکنده شده در امولسیون ساخته شده دارای ابعاد نانو هستند.



نمودار ۴-۱: توزیع ذرات در فاز مایع ۲۰ ppm برای نسبت ۱:۲

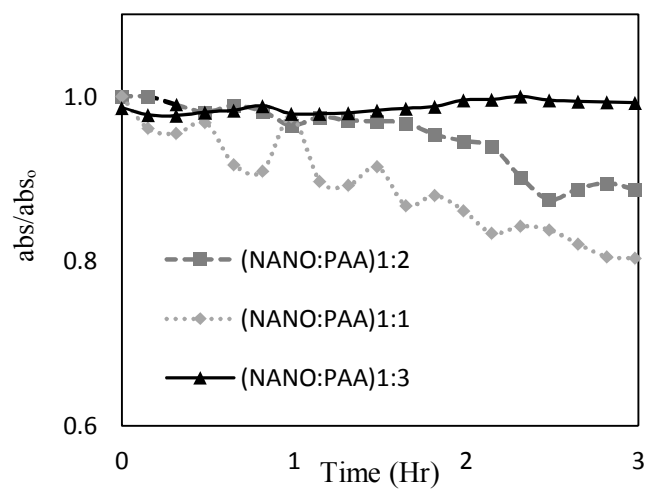


نمودار ۲-۴: توزیع ذرات در فاز مایع 100 ppm برای نسبت ۱:۲

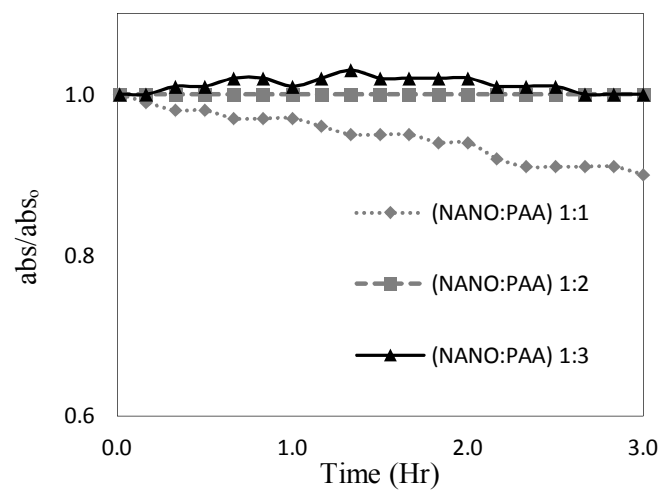


نمودار ۳-۴: توزیع ذرات در فاز مایع 500 ppm برای نسبت ۱:۲

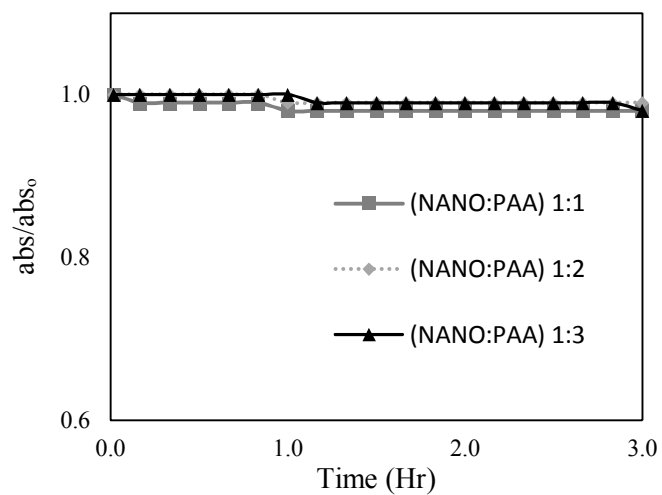
در ادامه آزمایشات نهایی نشست و همچنین آزمایش پتانسیل زتا انجام شد. در نمودار ۴-۴ تا نمودار ۸-۴ نتایج آزمایشات نشان داده شده است.



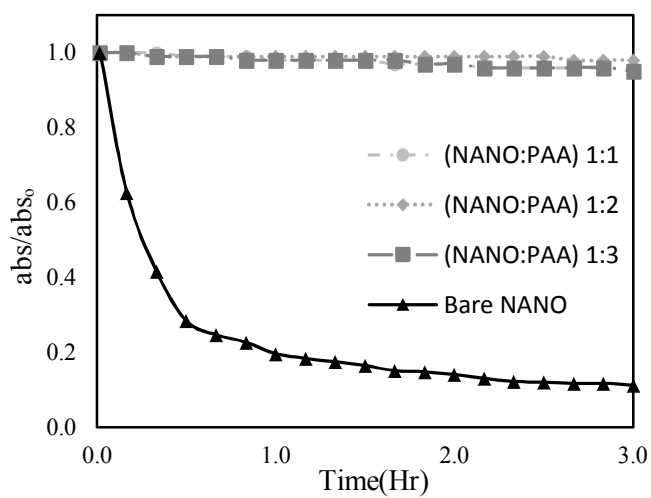
نمودار ۴-۴: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غظت ۲۰ ppm در نسبت‌های مختلف PAA



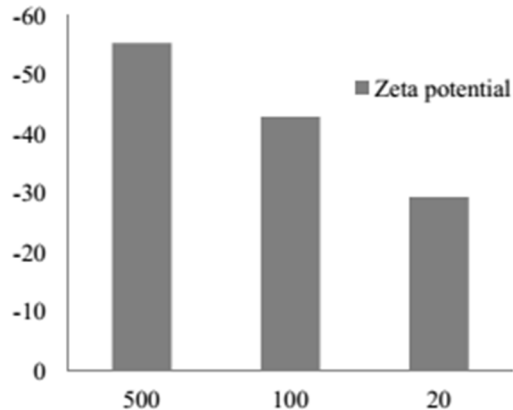
نمودار ۴-۵: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غظت ۱۰۰ ppm در نسبت‌های مختلف PAA



نمودار ۴-۶: نتایج آزمایشات نشست برای نانو سیال با غظت $500 ppm$ در نسبت‌های مختلف PAA



نمودار ۴-۷: مقایسه نتایج تست نانو سیال به همراه PAA و بدون PAA



نمودار ۴-۸: نتایج آزمایشات پتانسیل زتا برای غلظت‌های مختلف نانو سیال ساخته شده

همانطور که در نمودارهای فوق مشخص است تاثیر *PAA* برای پایدار ساختن نانوسیال ساخته شده غیر قابل انکار می‌باشد. در ضمن با استناد به نمودارها می‌توان گفت که نسبت وزنی ۱:۱ نشست بیشتری در مقابل دو نسبت دیگر داشته و همچنین تفاوت چندانی در پتانسیل پایدار سازی مابین نسبت‌های وزنی ۱:۲ و ۱:۳ نیست.

نتایج به دست آمده در آزمایش نشست را می‌توان با قانون استوکس تفسیر کرد. بر اساس قانون استوکس سرعت ذره در حال نشست در یک سیال از رابطه (۴-۱) پیروی می‌کند.

$$v_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)}{9\mu} gR^2 \quad (۴-۱)$$

که در آن:

v_s : سرعت نشست

ρ_p و ρ_f : چگالی ذره و سیال

μ : ویسکوزیته دینامیکی

R : شعاع ذره

در جدول ۱-۴ مقادیر نشست نانو ذره با استفاده از قانون استوکس به مدت سه ساعت محاسبه شدند.

جدول ۱-۴: محاسبه میزان نشست بر اساس قانون استوکس به مدت سه ساعت

نشست (cm)		
۵۰۰ ppm	۱۰۰ ppm	۲۰ ppm
۰/۰۱۵	۰/۰۲۲	۰/۰۳۶

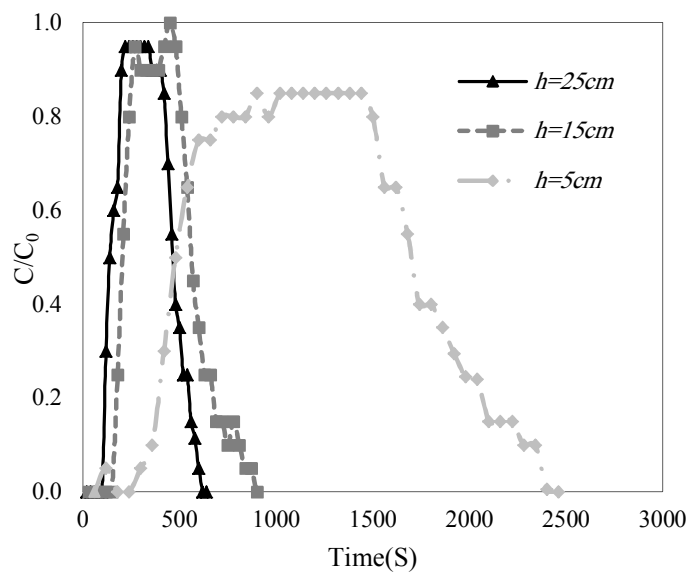
آنچه در این جا قابل بررسی می‌باشد این است که انتظار می‌رفت که با افزایش غلظت نانو سیال، احتمال ته‌نشینی افزایش یابد اما اینطور نبوده است. در این رابطه می‌توان عنوان کرد که با افزایش غلظت مشخصا تعداد نانوذرات موجود در امولسیون افزایش می‌یابد، این ذرات توسط PAA محصور می‌شوند و موجب افزایش نیروی‌های دافعه موجود در امولسیون می‌شوند و این می‌تواند دلیلی برای کاهش تسریب نانو ذرات باشد.

۲-۴ نتایج آزمایش یک‌بعدی

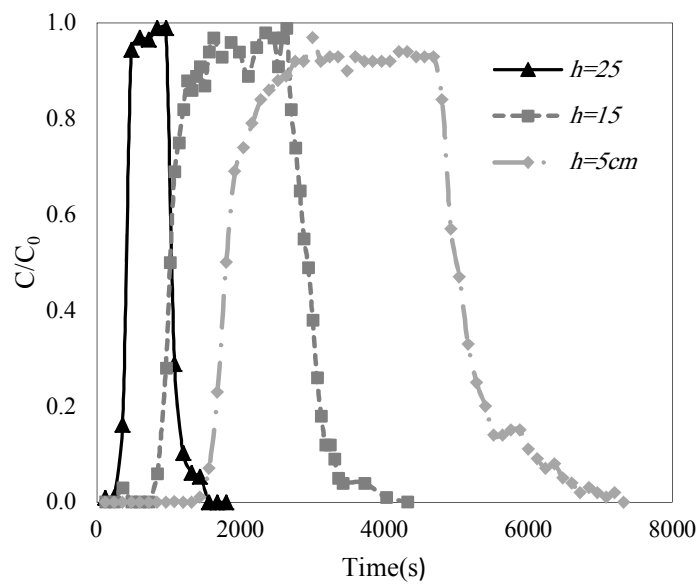
این آزمایش در غلظت‌های مختلف و دردهای (سرعت‌ها) مختلف نانوسیال تکرار شد و نتایج آن در نمودار ۹-۴ تا نمودار ۱۱-۴ آمده است. هدهای انتخاب شده به ترتیب ۵، ۱۵ و ۲۵ ساتی‌متر است. در نمودارهای ترسیم شده محور قائم غلظت نسبی و محور افقی زمان بر حسب ثانیه می‌باشد.



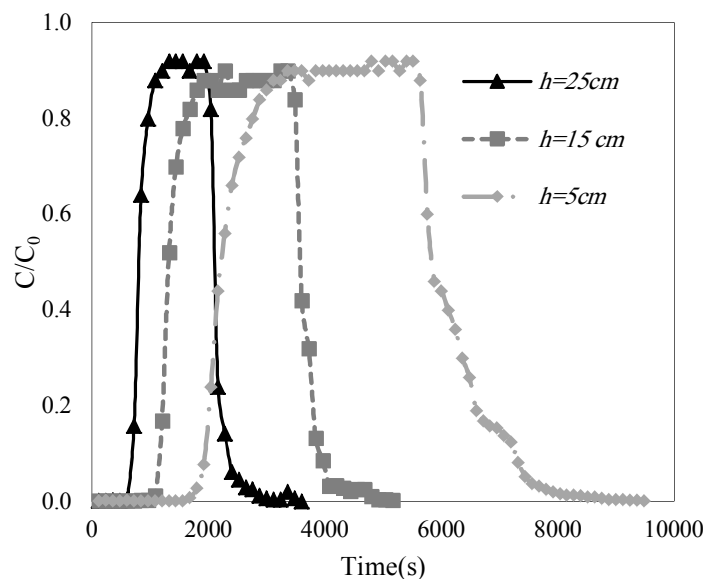
شکل ۱-۴: نمونه‌های جمع آوری شده در محل خروجی آزمایش یک‌بعدی



نمودار ۴-۹: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 20 ppm در هدهای مختلف

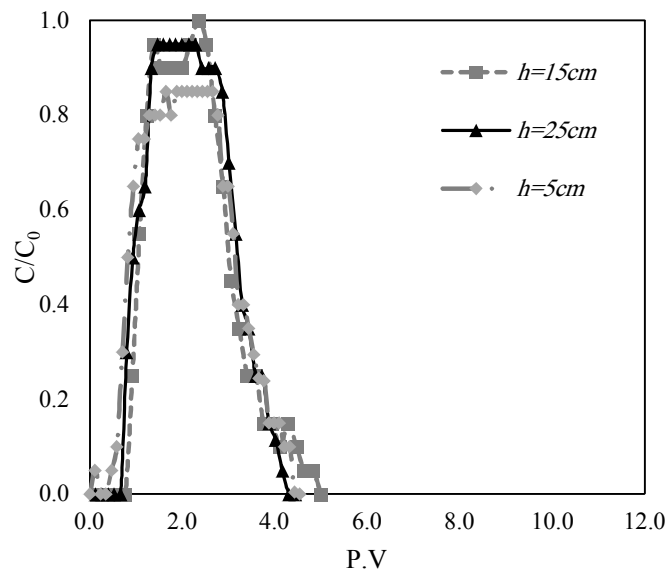


نمودار ۴-۱۰: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 100 ppm در هدهای مختلف

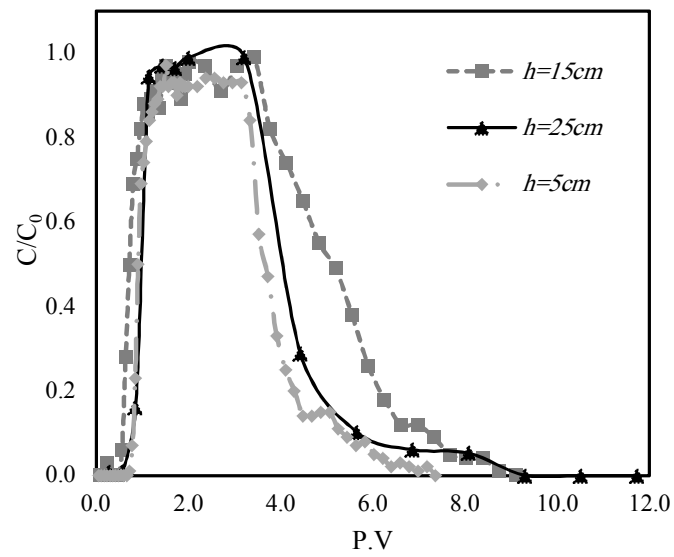


نمودار ۴-۱۱: نمودار تغییرات غلظت بر حسب زمان برای غلظت 500 ppm در هدهای مختلف

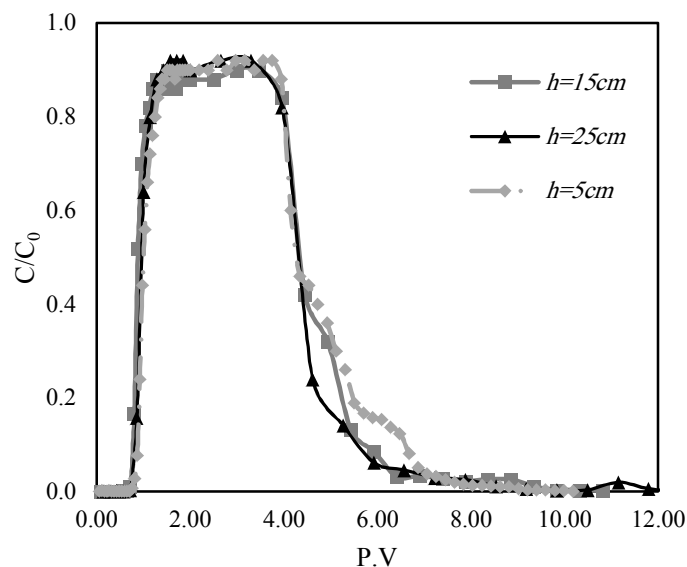
پس از رسم نمودارهای فوق مشخص شد امولسیون نانوذرات طول ۳۸ سانتی متری محیط آزمایش را بدون توقف پیموده‌اند. همچنین مشخص شد که با افزایش سرعت میزان غلظت نسبی خروجی افزایش می‌یابد. نمودار *BTC* بی‌بعد شده با غلظت‌های فوق و در هدهای گفته شده نیز ترسیم گردیده که نتایج آن در نمودار ۴-۱۲ تا نمودار ۴-۱۴ ادامه آمده است. در این نمودارها محور قائم غلظت نسبی و محور افقی تعداد حجم‌های منفذی می‌باشند.



نمودار ۴-۱۲: نمودار BTC در سرعت‌های مختلف برای غلظت $20 ppm$



نمودار ۴-۱۳: نمودار BTC در سرعت‌های مختلف برای غلظت $100 ppm$

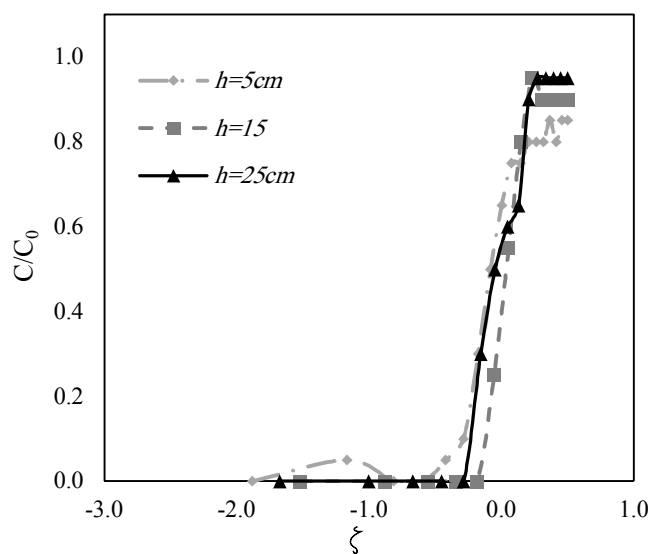


نمودار ۴-۱۴: نمودار *BTC* در سرعت‌های برای غلظت 500 ppm

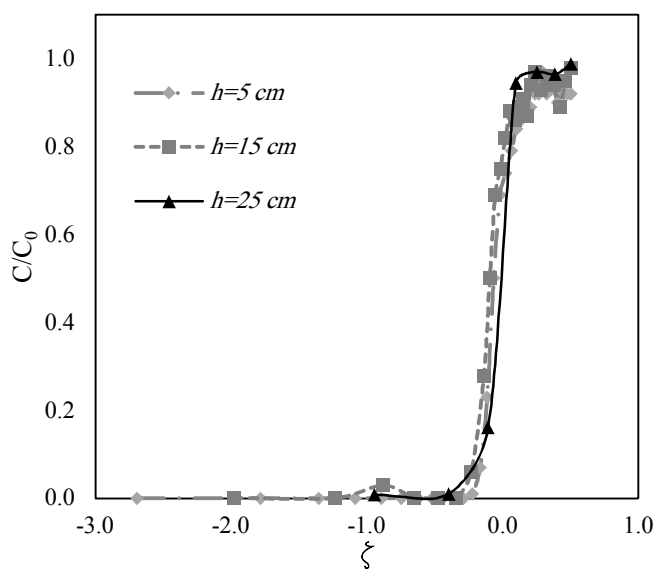
این نمودارها نیز نشان دادند که نانو سیالات می‌توانند بدون توقف مسیر لوله ۳۸ سانتی‌متری را بپیمایند. در ارتباط با این نمودارها همانطور که انتظار می‌رفت این نمودارها مستقل از سرعت جریان بوده و با یکدیگر هم‌پوشانی داشتند که این نشان دهنده صحت نتایج حاصله است.

۳-۴ تعیین ضریب پراکندگی با استفاده از نتایج آزمایش یک‌بعدی

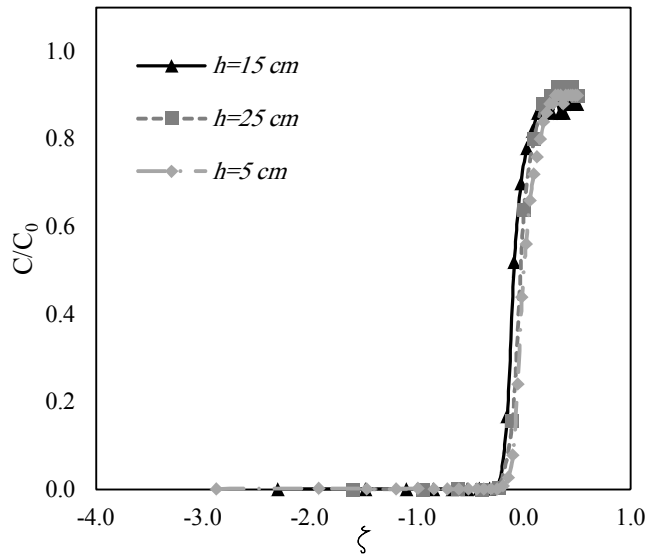
برای تعیین ضریب پراکندگی، نمودارهای *BTC* بی‌بعد را در غلظت‌های مختلف با استفاده از متد *Brigham* ترسیم شده‌اند. در این نمودارها که در ادامه آمده‌اند محور قائم غلظت نسبی و محور افقی ξ می‌باشد.



نمودار ۴-۱۵: نمودار BTC در هدهای مختلف برای غلظت 20 ppm بر اساس معادلات بی بعد شده



نمودار ۴-۱۶: نمودار BTC در هدهای مختلف برای غلظت 100 ppm بر اساس معادلات بی بعد شده



نمودار ۴-۱۷: نمودار BTC در هدهای مختلف برای غلظت 500 ppm بر اساس معادلات بی بعد شده

از خصوصیات منحنی BTC بی بعد شده این است که در غلظت نسبی برابر با $0/5$ ، $\zeta=1$ باید باشد، که این در نمودارهای ترسیم شده مشهود است. همچنین بر طبق معادلات حاکم انتظار می رفت که منحنی های ترسیم شده باید مستقل از سرعت جریان باشند که نتایج تاییدکننده این است و منحنی ها با یکدیگر هم پوشانی دارند. بر اساس متد *Brigham* برای برازش داده های آزمایشگاهی و تعیین D و α از دو نقطه روی نمودار BTC استفاده می شود. در این روش از خصوصیات توزیع نرمال استاندارد برای تعیین پارامترهای فوق استفاده شده است.

اگر Z یک متغیر تابع توزیع نرمال استاندارد باشد، افزایش ΔZ با توجه به تعریف پارامتر بدون بعد ζ برابر خواهد بود با:

$$\Delta Z = \sqrt{P_L} \Delta \zeta$$

با توجه به تعریف عدد پکله می توان نوشت:

$$D = UL \frac{(\Delta \zeta)^2}{(\Delta Z)^2}$$

با انتخاب یک نقطه بالا و یک نقطه پایین غلظت نسبی برابر با 0.5 در منحنی توزیع استاندارد می‌توان نوشت:

$$Z = -1 \rightarrow N(Z) = 0.16$$

$$Z = 1 \rightarrow N(Z) = 0.84$$

و در نهایت D برابر خواهد بود با:

$$D = \frac{UL}{4} (\zeta_{0.8} - \zeta_{0.16})^2 \quad (2-4)$$

در جدول ۲-۴ مقادیر محاسبه شده برای ضریب پراکندگی و پراکندگی‌پذیری طولی و همچنین عدد پکله جریان جمع‌آوری شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پراکندگی‌پذیری طولی در تمام هدها (سرعت‌ها) مقدار ثابتی را اختیار کرده است، این رخداد نشان می‌دهد که پراکندگی‌پذیری طولی تنها وابسته به خصوصیات محیط متخلخل است. مقادیر عدد پکلت نیز نشان دهنده مستقل بودن این عدد از سرعت جریان است. لازم به ذکر است در $P_L > 10$ تاثیر فرآیند پراکندگی هیدرودینامیکی در پراکندگی نانوسیال به مراتب بیشتر از اثر پخشیدگی مولکولی است (Bear, et al., 2010).

جدول ۴-۲: جدول مقادیر محاسبه شده برای ضریب پراکندگی و پراکندگی پذیری طولی

غلظت (۲۰ ppm)			
$h = ۲۵cm$	$h = ۱۵cm$	$h = ۵cm$	
۰/۱۸	۰/۱۴	۰/۰۴۹	$D_x(cm^2/s)$
۰/۶۹	۰/۶۹	۰/۶۹	A
۵۴/۹	۵۴/۷	۵۴/۸	P_L
غلظت (۱۰۰ ppm)			
$h = ۲۵cm$	$h = ۱۵cm$	$h = ۵cm$	
۰/۰۹۱	۰/۰۳۲	۰/۰۱۹	$D_x(cm^2/s)$
۱	۰/۹۷	۱	A
۳۷/۶	۳۸/۸	۳۷/۹	P_L
غلظت (۵۰۰ ppm)			
$h = ۲۵cm$	$h = ۱۵cm$	$h = ۵cm$	
۰/۰۳۶	۰/۰۱۹	۰/۰۱۳۵	$D_x(cm^2/s)$
۰/۷۸	۰/۷۸	۰/۷۸	A
۴۸/۵	۴۸/۵	۴۸/۵	P_L

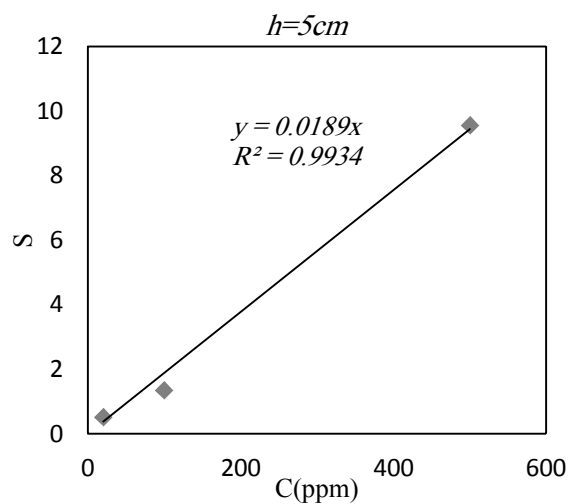
۴-۴ مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حل تحلیلی

به منظور محاسبه عامل کندسازی (R_d)، ابتدا نمودارهای نمودار ۴-۱۸ تا نمودار ۴-۲۰ ترسیم

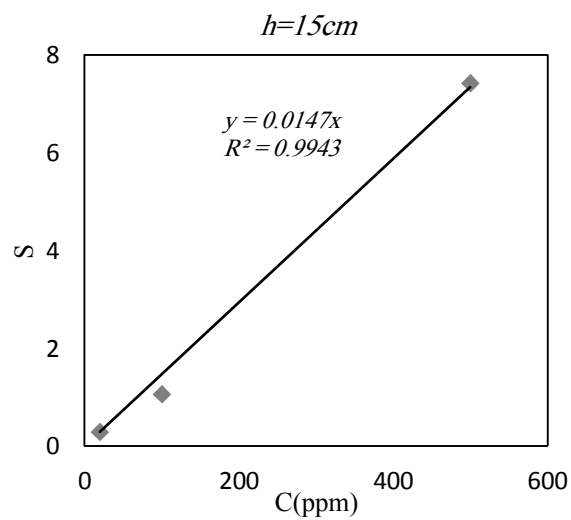
گردید، در این نمودارها شیب خط مقدار ضریب توزیع (k_d) می‌باشد. سپس با استفاده از رابطه (۳-۳۱)

عامل کندسازی محاسبه شد در انتها با جایگذاری مقادیر به دست آمده برای عامل کندسازی و ضریب

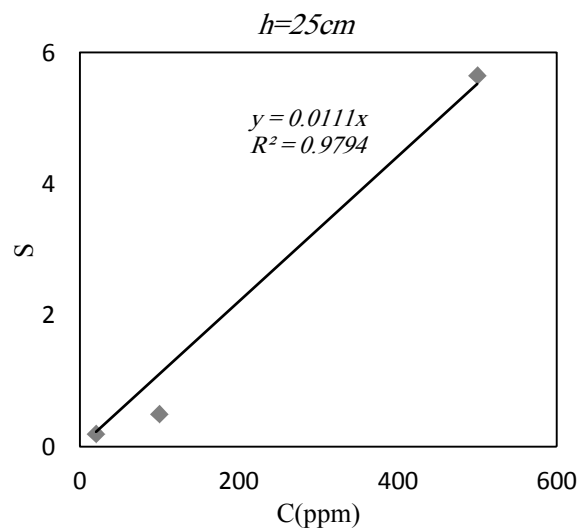
پراکندگی در معادله (۳-۳۱) در $x=38$ سانتی متر و بر اساس سرعت‌های مختلف نمودار ۴-۲۱ تانمودار ۴-۲۹ ترسیم شد. نتایج حل تحلیلی به دست آمد. نشان داد که تطابق قابل قبولی مابین نتایج آزمایشگاهی و نتایج حل تحلیلی وجود دارد و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حرکت نانوسیالات در محیط‌های متخلخل از معادلات انتقال - پراکندگی تبعیت می‌کند.



نمودار ۴-۱۸: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۵ سانتی‌متر



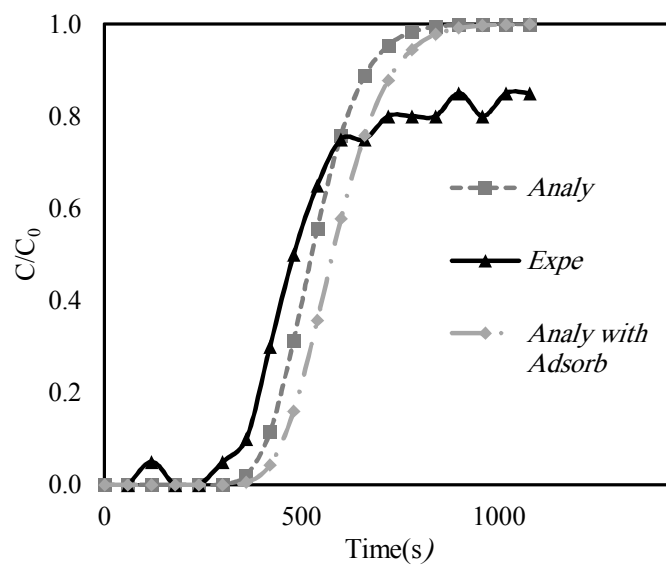
نمودار ۴-۱۹: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۱۵ سانتی‌متر



نمودار ۴-۲۰: نمودار تغییرات غلظت - جذب برای هد ۲۵ سانتی‌متر

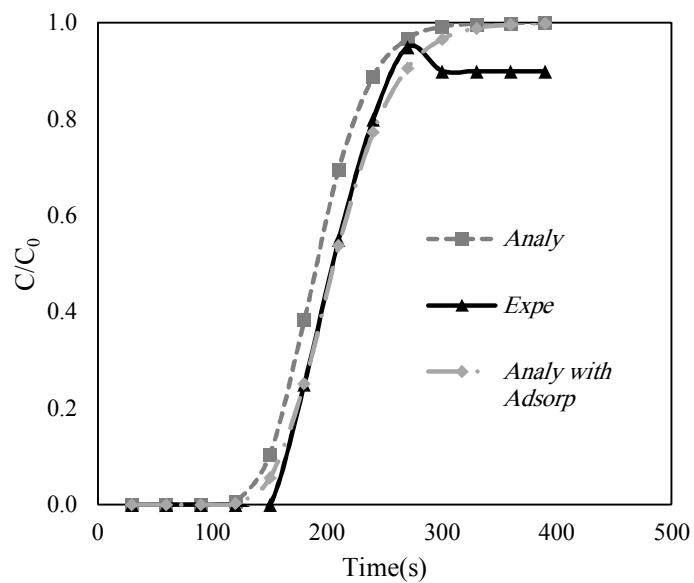
جدول ۳-۴: مقادیر محاسبه شده برای ضریب توزیع و ضریب کندسازی

R_d	k_d	
۱/۱۰۷۱	۰/۰۱۸۹	$h = \Delta cm$
۱/۰۸۳۳	۰/۰۱۴۷	$h = ۱\Delta cm$
۱/۰۶۲۹	۰/۰۱۱۱	$h = ۲\Delta cm$



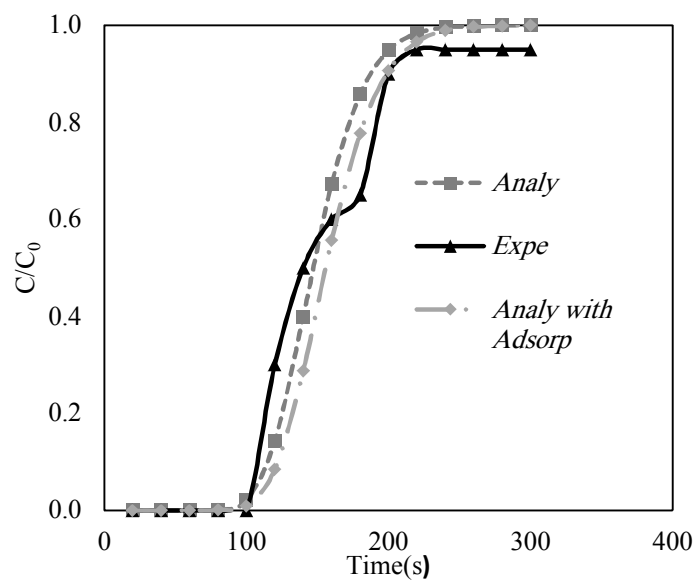
نمودار ۲۱-۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر

گرفتن اثر جذب برای هد ۵ سانتی‌متر و برای غلظت ۲۰ ppm



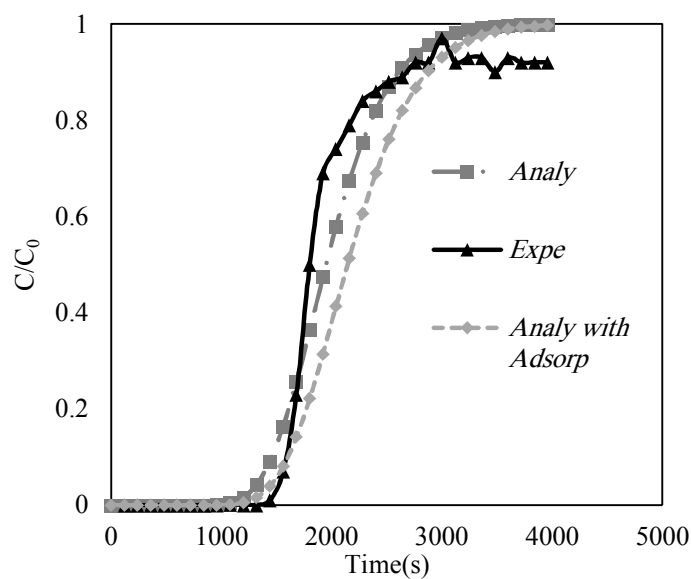
نمودار ۴-۲۲: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر

گرفتن اثر جذب برای هد ۱۵ سانتی‌متر و غلظت 20 ppm



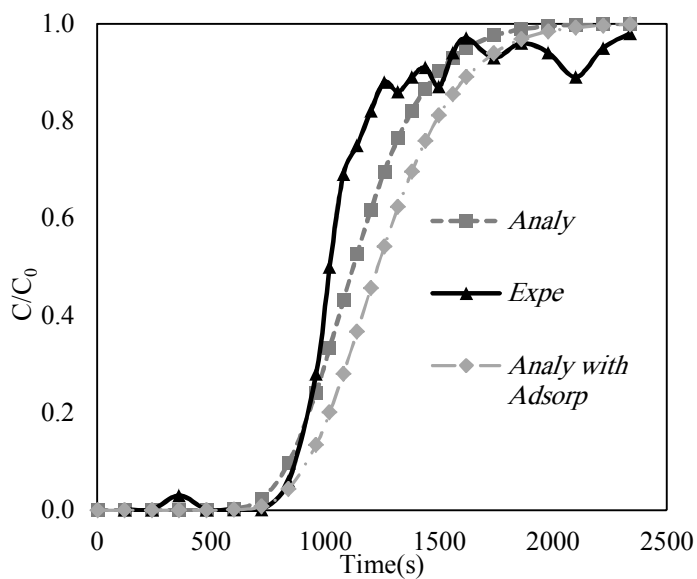
نمودار ۴-۲۳: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۲۵ سانتی‌متر و غلظت 20 ppm



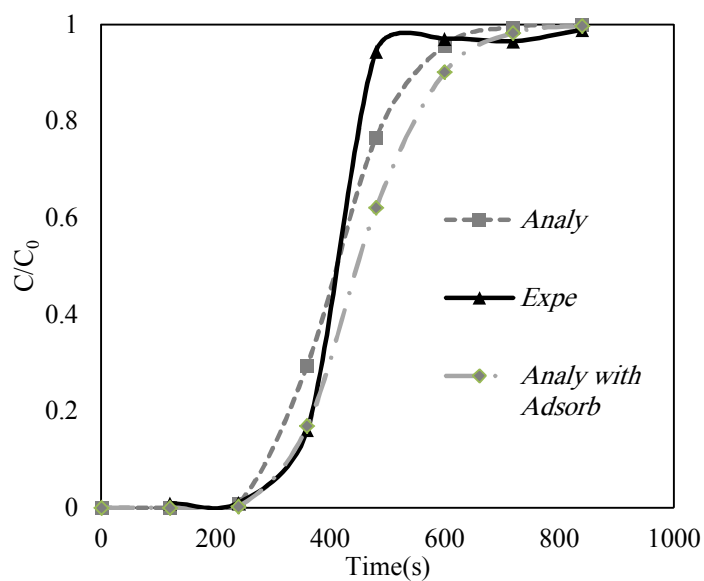
نمودار ۲۴-۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۵ سانتی‌متر و برای غلظت 100 ppm



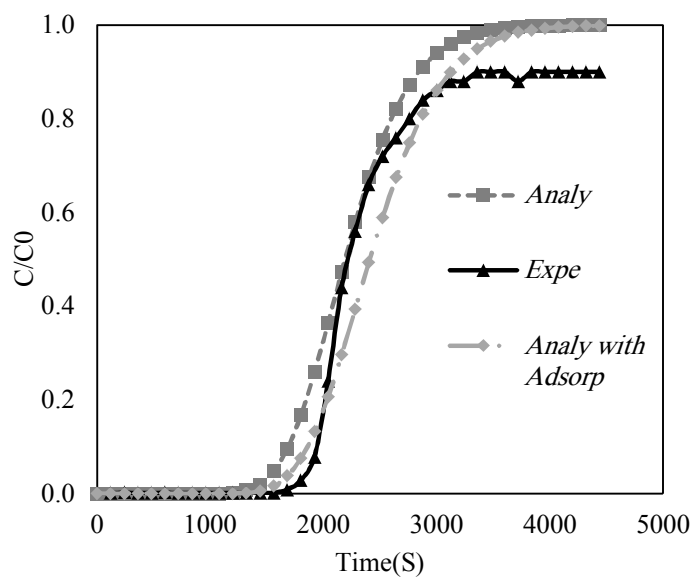
نمودار ۲۵-۴: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۱۵ سانتی‌متر و برای غلظت 100 ppm



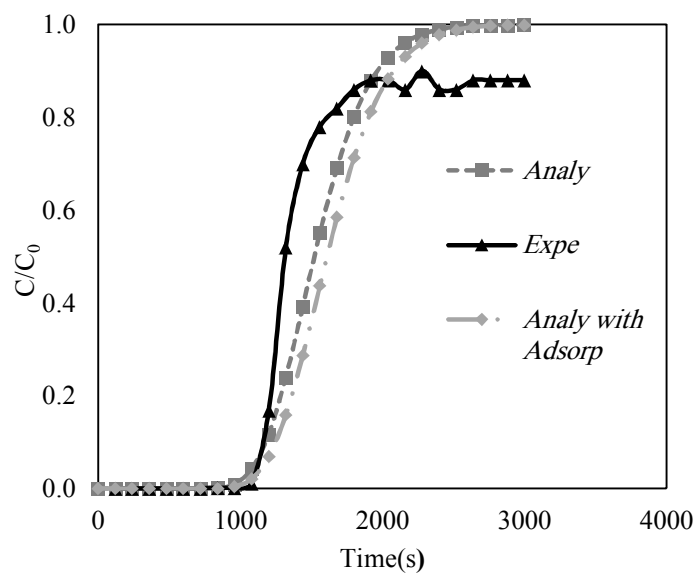
نمودار ۴-۲۶: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۲۵ سانتی‌متر و برای غلظت 100 ppm



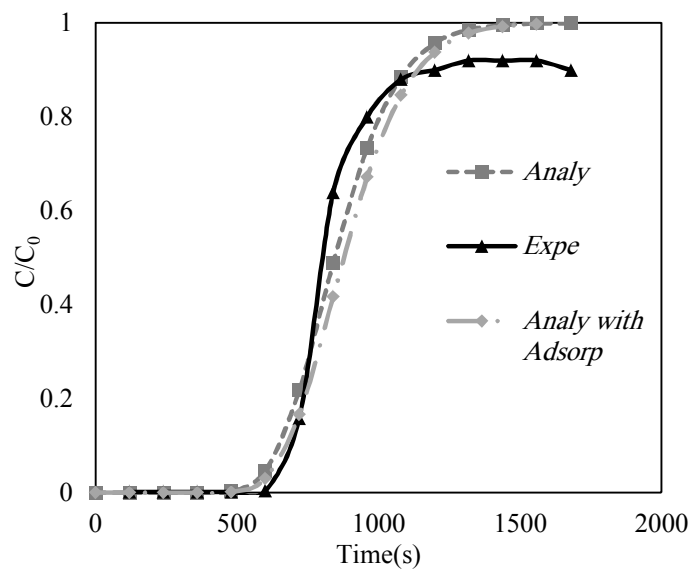
نمودار ۴-۲۷: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۵ سانتی‌متر و برای غلظت 500 ppm



نمودار ۴-۲۸: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن اثر

جذب برای هد ۱۵ سانتی‌متر و برای غلظت 500 ppm



نمودار ۴-۲۹: مقایسه نتایج آزمایشگاهی و نتایج حاصل از حل تحلیلی بدون در نظر گرفتن اثر جذب و با در نظر گرفتن

اثر جذب برای هد ۲۵ سانتی‌متر و غلظت 500 ppm

نتیجہ گیری و پیشہ اداات

۵-۱ نتیجه گیری

در مطالعات انجام شده در این پایان نامه حرکت نانوسیالات اکسید آهن در محیط متخلخل یک بعدی مورد بررسی قرار گرفت، نانوسیالات اکسید آهن می توانند در فرآیندهای درجای حذف آلودگی ها مورد استفاده قرار گیرند. در این مطالعه حرکت نانو ذرات اکسید آهن (III) پوشش داده شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) را در ستون استوانه ای مورد بررسی قرار داده ایم و با استفاده از نتایج آن ضریب پراکندگی (D) و عامل کندسازی (R_d) را محاسبه نموده ایم و در نهایت با استفاده از پارامترهای محاسبه شده و جایگذاری در پاسخ های تحلیلی معادلات انتقال- پخش، نتایج را با یکدیگر مقایسه کرده ایم. در ادامه نتایج حاصل از مطالعات انجام شده در پنج بند به طور خلاصه بیان شده اند.

- ۱) استفاده از پلی اکریلیک اسید باعث افزایش مدت زمان پایداری امولسیون نانو ذرات می شود و بهترین نسبت وزنی که پایداری امولسیون حاصل را تضمین می کند ۱:۲ است.
- ۲) انتشار نانو سیالات در محیط متخلخل یک بعدی با معادلات انتقال- پراکندگی مطابقت می کند بنابراین می توان برای پیش بینی رفتار آنها از نرم افزارهای که بر اساس این معادلات تهیه شده اند استفاده کرد.
- ۳) استفاده از متد Brigham برای تعیین ضریب پراکندگی و پراکندگی پذیری طولی با دقت مناسبی همراه است.
- ۴) استفاده از تئوری CFT برای پیش بینی اثر جذب در مسائل مربوط به حرکت نانو سیالات از دقت مناسبی برخوردار است.
- ۵) با افزایش سرعت جریان از میزان جذب کاسته خواهد شد.

۵-۲ پیشنهادات

به دلیل نوپایی و فراخ بودن این زمینه علمی، می‌توان زوایای گسترده‌ی دیگری را به منظور دستیابی به نتایج جدیدتر بررسی کرد. برخی از مواردی که از نظر نگارنده این پایان‌نامه مهم تلقی می‌شدند به صورت موردی در ادامه ذکر شده‌اند.

(۱) جایگزین کردن گوی‌های شیشه‌ای با خاک طبیعی. این خاک می‌تواند حاوی یا عاری از مواد آلی باشد.

(۲) بررسی تحرک‌پذیری نانوذراتی به غیر از نانو نانوذرات اکسید آهن. به عنوان پیشنهاد استفاده از نانوذرات فوتوکاتالیستی مانند نانوذرات اکسیدروی.

(۳) بررسی اثر پایدارکننده‌های دیگر به غیر از پلی‌اکریلیک‌اسید.

(۴) بررسی قدرت پالایش نانوذرات اکسید آهن به منظور حذف یک آلودگی مشخص در محیط‌های متخلخل.

(۵) بررسی تاثیر میدان مغناطیسی خارجی در قدرت تحرک‌پذیری نانوسیالات در محیط‌های متخلخل.

منابع و مراجع

• منابع فارسی

(۱) وب سایت رسمی ستاد ویژه فناوری نانو. معاونت علمی و فناوری ریاست

جمهوری (۱۳۹۰). www.nano.ir

(۲) محمودیان شوشتری محمد. هیدرولیک آبهای زیرزمینی. (۱۳۸۹). [کتاب]: انتشارات دانشگاه اهواز.

• منابع لاتین

1. **Banerjee S.S and Chen D.H.** (2007). "Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nanoadsorbent" [Journal]: *Hazard Materials*. -3: Vol. 147.
2. **Bear J and Cheng A.H.D.** (2010). "Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport" [Book]: Springer. Vol. 23.
3. **Chang Y.C; Chang S.W and Chen D.H.** (2006). "Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions" [Journal]: *Reactive & Functional Polymer*. - 3: Vol. 66.
4. **Charbeneau R.J.** (2006). "Groundwater Hydraulics And Pollutant Transport" [Book]: Waveland Press, Inc. Vol. II.
5. **Cirtiu C.M; Raychoudhury T; Ghoshal S and Moores A.** (2011). "Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre-and post-grafted with common polymers" [Journal]: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 390.
6. **Co J and Zhang W.X.** (2006) "Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles" [Journal] : *Hazardous Materials*
7. **Cwiertny D.M; Bransfield S.J; Kenneth and Livi K.J.T.** (2006). "Exploring the influence of granular iron additives on 1,1,1-trichloroethane reduction" [Journal]: *Environmental Science Technology*. - 21 : Vol. 40.

8. **Gavaskar A; Tatar L and Condit W.** (2005). *"Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation"* [Report]. California : Naval Facilities Engineering Service Center.
9. **Godinez I.G and Darnault C.J.G.** (2010). *"Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effect of pH, Surfactans and Flow velocity"* [Journal]: *Water Research.* - 2 : Vol. 45.
10. **He F; Zhao D; Liu J; Roberts C.B.** (2007). *"Stabilization of Fe–Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater"* [Journal]: *Ind and Eng Chem.* - 1 : Vol. 46.
11. **He F and Zhao D.** (2005) *"Preparation and Characterization of new Class of Strach-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water"* [Journal] : *Environmental Science Technology.* - 9 : Vol. 25.
12. **Hill M.** (2010). *"Understanding Environmental Pollution"* [Book]: Cambridge University Press. Vol. 3.
13. **Hosseini S.M; Ataeie-Ashtiani B and Kholghi M.** (2011). *"Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column"* [Journal] : *Desalination.* -3 : Vol. 276.
14. **Hu J; Chen G and Lo I.M.C.** (2005). *"Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles"* [Journal]: *Water Research.* - 18 : Vol. 39.
15. **Hu J; Lo I.M.C and Chen G.** (2007) *"Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal"* [Journal] : *Separation and Purification Technology.* - 3 : Vol. 56.
16. **Hu J; Lo I.M.C and Chen G.** (2005) *"Fast Adsorption and Recovery of Cr(VI) using surface-modified Jacobsite (MnFe₂O₄) Nanoparticles"* [Journal]: *Langmuir.*
17. **Kanel S.R and Choi H.** (2007) *"Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenicIII remediation"* [Journal] : *Nanoparticle Reserach.* Vol. 9.

18. **Kanel S.R Nepal D; Manning B; Choi H.** (2008). "Two Dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media" [Journal] : *Environmental Science Technology*. - 3 : Vol. 42.
19. **Kanel S.R and Choi H.** (2007). "Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media". [Journal] : *Water science & Technology*. - 1 : Vol. 55.
20. **Li x, Elliott W and Zhang W** (2006). "Zero -Valent iron Nanoparicles for Abatement of Enviromental Pollutants: Maretils and Engineering Aspects" [Journal]: *Critical Rewiew in solid state and Materials Sciences*.
21. **Lin Y.H; Tseng H.H; Wey M.Y and Lin M.D.** (2009) "Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media" [Journal]: *Scieince of Total Enviromet*. Vol. 408.
22. **Lin Y.H; Tseng H.H; Wey M.Y and Lin M.D.** (2009) "Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles" [Journal] : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 349.
23. **Mace C; Desrocher S; Gheorghiu F; Kane A; Pupez M.** (2006). "Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding" [Journal] : *Remediation*.
24. **Mak S.Y and Chen D.H.** (2006). "Fabrication of Magnetic Luminescent Nanocomposites via Adsorption-Precipitation of Metal Ions on Sulfonated Iron Oxide Nanoparticles" [Journal]: *Chemistry Letter*. Vol. 35.
25. **Mak S.Y and Chen D.H.** (2004). "Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles" [Journal]: *Dyes and Pigments*. - 1 : Vol. 61.
26. **Mayo J.T; Yavuz C; Yean S; Cong L; Shipley H and Yu, W.** (2007). "The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal" [Journal] : *Science and Technology of Advanced Materials*. -2 : Vol. 8.

27. **Ngomisk A.F; Bee A; Siaugue J.M; Cabuil V; Cote G.** (2005) "*Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review*" [Journal]: *Comptes Rendus Chimie.* -7 : Vol. 8.
28. **Ngomsik A.F; Bee, A; Siaugue, J.M; Cabuil, V; Cote, G.** (2006). "*Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant*" [Journal]: *Water Research.* - 9 : Vol. 40.
29. **Peng L; Qin P; Lei M; Zeng Q; Song H and Yang J.** (2011). "*Modifying Fe₃O₄ nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in Water*" [Journal]: *Hazardous Materials.*
30. **Petosa A.R; Brennan S.J; Rajput F and Tufenkji N.** (2012) "*Transport of two metal oxide nanoparticles in saturated granular porous media: Role of water chemistry and particle Coating*" [Journal]: *Water Research.* - 4 : Vol. 46.
31. **Phenrat T; Liu Y; Tilton R.D and Lowry G.V.** (2009). "*Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms*" [Journal] : *Environmental Science & Technology.* Vol. 43.
32. **Phenrat T; Saleh N; Sirk K; Tilton R.D and Lowry G.V.** (2007). "*Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions*" [Journal] *Environmental Science & Technoogy.* - 1 : Vol. 41.
33. **Phenrat T Saleh N; Sirk K; Kim H.J; Tilton R.D and Lowry G.V.** (2008). "*Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation*" [Journal] : *Nanoparticle Research.* - 5 : Vol. 10.
34. **Saleh N; Phenrat T; Dufour B; Ok J and Sarbu T.** (2007). "*Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface*" [Journal]: *Nano Letter.* - 12 : Vol. 5.
35. **Saleh N; Sirk H.J; Phenrat T; Matyjaszewski K; Titlon R.D and Lowry, G.V** (2008). "*Ionic strenght and composition affect the mobility of surface -modified Fe⁰*

- nanooparticle in water-saturated sand columns" [Journal]: Environmental Science Technology. - 9 : Vol. 42.*
36. **Scherer M; Richter S; Valentine R.L and Alvarez P.J.J.** (2000). "*Chemistry and microbiology of permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up*" [Journal]: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Vol. 30.*
 37. **Trantnyek P.G and Johnson R.L.** (2006). "*Nano technologies for Environmental cleanup*" [Journal]: *Nanotoday. Vol. 1.*
 38. **Tufenkji N and Elimelech M.** (2004). "*Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media*" [Journal]: *Environmental Science & Technology. Vol. 38.*
 39. **Tufenkji N and Elimelech M.** (2005). "*Breakdown of Colloid Filtration Theory: Role of the Secondary Energy Minimum and Surface Charge Heterogeneities*" *Langmuir. Vol. 21.*
 40. **You Y ; Han J; Chiu P.C; Jin Y.** (2005). "*Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron*" [Journal] : *Environmental Science Technology. Vol. 39.*
 41. **Zhang B.C and Wang W.X.** (1997). "*Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs*" [Journal]: *Environmental Science Technology.*
 42. **Zhang W.X and Elliott D.W.** (2006). "*Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation*" [Journal]: *Remediation.*
 43. **Zhang W.X.** (2003). "*Nano scale iron particles for environmental remediation: An overview*" [Journal] : *Nanoparticles Resaerch. Vol. 5.*

Abstract

Among the types of Engineered Nanoparticles that have been used, different combinations of iron nanoparticles have more applications. For example These materials can be used in in-situ remove processes in such contaminants. The advantages of using iron nanoparticles in in-situ remove processes are that they can be injected directly into the sub surface environment. Therefore, it is necessary to know how they transport and behave. In this research, the nanoparticles of iron oxide (III) coated with poly acrylic acid (PAA) in a cylindrical column that filed with glass bead have been studied and using these results, dispersion coefficient (D) and the delay coefficient (R_d) have been calculated. Finally, using the calculated parameters and replace them in analytical response of advection-dispersion equations, the results have been compared with each other.



Shahrood University of Technology
Faculty of Civil and Architecture
Department of Civil

**Experimental Study of Transport of Nanofluid in One Dimensional
Porous Media**

Farzad Daneshgar

Supervisors:

Dr.Saghravani Seyed Fazollah

Summer 2003