

مدل‌سازی پیش‌بینی اندازه کلوخه‌های نانوذرات آب‌دوست طی فرآیند سیال‌سازی با تأکید بر نقش بخار مواد قطبی

پرستو بادامچی‌زاده^۱، مریم طهماسب‌پور^{۲*}

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۰/۲۲	
پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۶/۱۵	
واژگان کلیدی:	
سیال‌سازی، نانوذرات، موازنه نیرو، دافعه الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی، کلوخه.	در این مقاله یک مدل بر اساس موازنه نیرو با در نظر گرفتن اهمیت نیروهای پیوند هیدروژنی، ون‌دروالس و گرانشی برای تخمین اندازه تعادلی کلوخه‌های شکل‌گرفته طی سیال‌سازی نانوذرات گسترش داده می‌شود. همچنین تأثیر بخار مواد قطبی مختلف شامل متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۲- پروپانول، ۱- بوتانول، ۲- بوتانول و آمونیاک بر اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکا و کیفیت سیال‌سازی آنها با استفاده از انجام آزمایش‌هایی در یک راکتور بستر سیال مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که استفاده از این مواد موجب بهبود چشمگیر کیفیت سیال‌سازی و دستیابی به انبساط بستر بالا برای نانوذرات سیلیکای آب‌دوست می‌شوند. در همین راستا برای بررسی نحوه تأثیر استفاده از بخار مواد قطبی مختلف دارای پیوند هیدروکسیل بر کیفیت سیالیت نانوذرات آب‌دوست، نیروی دافعه الکترواستاتیک به مدل اضافه شده و اندازه کلوخه‌ها با در نظر گرفتن این نیرو محاسبه می‌گردد. نتایج بدست آمده تطابق خوبی بین اندازه محاسبه شده توسط مدل و مشاهدات آزمایشگاهی نشان می‌دهند. به طوری که تأثیر الکل‌های متانول، ۲- پروپانول و اتانول در بهبود کیفیت سیال‌سازی نانوذرات سیلیکای آب‌دوست نسبت به سایر مواد بیشتر بوده و متعاقباً کوچک‌ترین اندازه کلوخه‌ها نیز در حضور این سه الکل محاسبه می‌گردد. همچنین اندازه کلوخه‌های محاسبه شده با استفاده از مدل پیشنهادی در مقایسه با اندازه کلوخه‌های اندازه‌گیری شده با تصویربرداری لیزری، خطای کمتر از ۱۱٪ را نشان می‌دهد که این خطا در مقایسه با مدل‌های ارائه شده توسط دیگر پژوهشگران کمتر می‌باشد.

۱- مقدمه

بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند [۳]. بسترهای سیال، در صنایع شیمیایی از اهمیت بسیاری برخوردارند و کاربردشان در صنایع نفت، پتروشیمی، شیمیایی، دارویی، غذایی و غیره بیانگر این حقیقت است [۴ و ۵]. با وجود مزایای متعدد استفاده از تکنیک سیال‌سازی در بسترهای سیال، استفاده از آنها در مورد مواد جامد نانومتری نقاط ضعفی نیز دارد که کاربردهای صنعتی‌شان را با محدودیت روبرو می‌کند. تغییرات ناخواسته و ناگهانی در هیدرودینامیک بستر به دلیل تشکیل کلوخه‌های ذرات جامد از مهم‌ترین این نقاط ضعف محسوب می‌گردد [۴]. پدیده کلوخه شدن بر کیفیت اختلاط ذرات جامد تأثیر

سیال‌سازی فرآیندی است که در آن سیال مشخصی از میان بستر ذرات جامد عبور داده شده و در نتیجه ذرات جامد با معلق شدن در گاز یا مایع به حالت شبه‌سیال تبدیل می‌شوند. امروزه پدیده سیال‌سازی توسعه روزافزونی داشته، به طوری که راکتورهای بسترسیال جایگزین مناسبی برای بسیاری از فرآیندهای قدیمی‌تر از جمله راکتورهای بستر ثابت به شمار می‌آیند [۱ و ۲]. این راکتورها به دلیل ویژگی‌های بارزشان از جمله تماس مطلوب بین گاز و ذرات جامد، بالابودن میزان ضرایب انتقال حرارت و انتقال جرم و همچنین قابلیت اختلاط کامل مخلوط گاز و جامد توجه

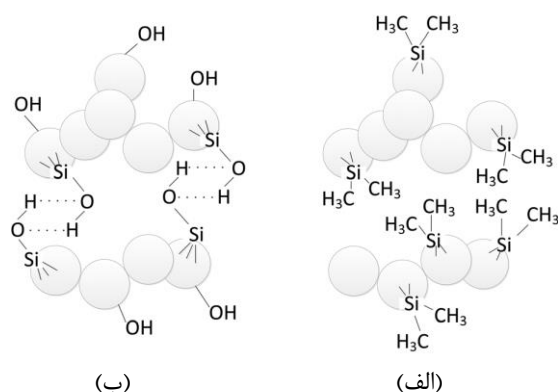
* پست الکترونیک نویسنده مسئول: tahmasebpour@tabrizu.ac.ir

۱. کارشناسی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

۲. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز

(پیوندهای غیرقطبی) برای ذرات سیلیکای آب‌گریز. بنابراین برای ذرات سیلیکای آب‌دوست پیوند هیدروژنی بین سطوح باعث بزرگ‌تر شدن اندازه کلوخه‌ها و در نتیجه کاهش میزان انبساط بستر می‌شود، درحالی که برای ذرات سیلیکای آب‌گریز پیوندهای غیرقطبی و ضعیف بین ذرات باعث کوچک بودن کلوخه‌ها و در نتیجه انبساط زیاد بستر می‌شوند [۷].

طهماسب‌پور و همکارانش [۷] نشان دادند که با افزودن بخار ایزوپروپانول به گاز ورودی به بستر، می‌توان رفتار حبابی ذرات سیلیکای آب‌دوست را به رفتار ذره‌ای تبدیل نمود. در واقع آنها نشان دادند که مولکول‌های الکل ایزوپروپانول به صورت فیزیکی از سر قطبی‌شان روی سطح نانوذرات آب‌دوست سیلیکا جذب می‌شوند و پیوند قوی هیدروژنی بین سطحی این ذرات را تغییر می‌دهند و در نتیجه منجر به کاهش اندازه کلوخه‌ها می‌گردند. بنابراین به نظر می‌رسد که خصوصیات فیزیکی کلوخه‌ها از قبیل خصوصیات سطحی، اندازه و توزیع اندازه آنها ارتباط مستقیمی با نوع رفتار سیالیت نانومواد دارد.



شکل ۱: نمای مولکولی از نانوذرات سیلیکا. الف) آب‌گریز، ب) آب‌دوست [۷]

مدل‌های مختلفی برای تخمین اندازه کلوخه‌های نانوذرات ارائه شده است که عمدتاً بر اساس موازنه بین نیروهای وزن، ون‌دروالس، برخورد و کشش سطحی می‌باشند [۸-۱۱]. اما برای تخمین دقیق‌تر اندازه کلوخه‌های نانوذرات نیاز به مدلی است که بیشتر پارامترهای مؤثر بر سیال‌سازی را در محاسبه اندازه کلوخه‌ها در نظر بگیرد. یکی از این پارامترهای مهم و مؤثر در اندازه‌گیری برهم‌کنش‌ها، پیوند

گذاشته و ممکن است به غیرسیالی شدن^۱ کل یا قسمت‌هایی از بستر یا مسدود شدن بخش‌هایی از پخش‌کننده گاز، ایجاد نقاط داغ یا افزایش موضعی سرعت گاز منجر شود [۵].

فرایند تشکیل کلوخه یک پدیده معمول هنگام سیال‌سازی مواد نانومتری در بسترهای سیال محسوب می‌شود که عمدتاً ناشی از وجود نیروهای بین‌ذره‌ای قوی از جمله نیروی ون‌دروالس، الکترواستاتیک و موینگی بین ذرات اولیه می‌باشد. کلوخه‌های تشکیل شده از نانومواد به دلیل داشتن ساختار برخالی^۲ و تخلخل بالا، نسبت به ذرات متداول مورد استفاده در فرآیند سیالیت، چگالی بسیار کمتری دارند. ساختار نامنظم فیزیکی به همراه چگالی پایین این کلوخه‌ها موجب تفاوت در هیدرودینامیک سیالیت نانوذرات می‌شود [۵]. تحقیقات یائو و همکارانش^۳ [۶] بر سیالیت شش‌گونه متفاوت از نانوذرات سیلیکا نشان داد که پدیده سیالیت نانوذرات، بسته به ابعاد و ویژگی‌های سطحی ذرات و همچنین خصوصیات سیال مورد استفاده، در حالت کلی به دو دسته عمده سیالیت حبابی کلوخه‌ها (ABF^۴) و سیالیت ذره‌ای کلوخه‌ها (APF^۵) تقسیم می‌شود. میزان انبساط بستر در سیالیت حبابی کلوخه‌ها، پایین و همراه با حضور حباب در بستر است و ابعاد کلوخه‌ها در بستر با فاصله گرفتن از صفحه توزیع‌کننده کاهش می‌یابد. در سیال‌سازی ذره‌ای، کلوخه‌های نانوذرات به صورت همگن و یکنواخت در طول بستر توزیع می‌شوند و سیال‌سازی بدون حضور حباب و همراه با انبساط زیاد سطح آزاد بستر است. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که هرچه برهم‌کنش بین سطوح نانوذرات قوی‌تر باشد (به عنوان مثال پیوند هیدروژنی بین ذرات سیلیکای آب‌دوست) کلوخه‌های تشکیل شده بزرگ‌تر و متراکم‌ترند و رفتار سیالیت‌شان نزدیک به فرم حبابی است. از سوی دیگر، برای ذرات سیلیکای آب‌گریزی که پیوند بین سطحی آنها از جنس جاذبه ضعیف بین گروه‌های عاملی غیر قطبی است، رفتار سیالیت متمایل به فرم ذره‌ای است [۶]. لازم به یادآوری است که با توجه به شکل (۱)، دو گونه پیوند بین سطوح ذرات سیلیکا وجود دارد: پیوند OH...H برای ذرات سیلیکای آب‌دوست و پیوند بین گروه عاملی سیلان

⁴ Agglomerate Bubbling Fluidization

⁵ Agglomerate Particulate Fluidization

¹ Defluidization

² Fractal

³ Yao et al.

ضروری است که همه مدل‌های ارائه شده تا به حال برای تخمین اندازه کلوخه‌ها نیاز به یک یا چند پارامتر دارند که از انجام آزمایش استخراج شده و این امر وابستگی مدل را به آزمایش نشان می‌دهد. به علاوه در تنها مدلی که اثر نیروی هیدروژنی به عنوان یک نیروی مؤثر مطرح شده است [۱۱]، اندازه این نیرو برای همه ذرات یکسان در نظر گرفته شده که فرض صحیحی به نظر نمی‌رسد. در راستای رفع این مشکلات، مدل پیشنهادی در این مقاله ارائه می‌شود:

۲-۱- نیروهای مورد استفاده در مدل

اندازه کلوخه‌ها در این مقاله از طریق موازنه بین نیروها به شرح زیر محاسبه می‌گردد:

- نیروی گرانش
- نیروی ون‌دروالس
- نیروی پیوند هیدروژنی
- نیروی دافعه الکترواستاتیکی

۲-۱-۱- نیروی گرانشی (F_g)

برای هر کلوخه، اختلاف بین نیروی گرانشی و نیروی شناوری (بویانسی) می‌تواند به عنوان نیروی گرانش مؤثر در نظر گرفته شود [۸ و ۹]:

$$F_g = \frac{\pi}{6} (d^{**})^3 (\rho^{**} - \rho_f) g \quad (1)$$

که در این رابطه، ρ^{**} ، d^{**} ، ρ_f ، g به ترتیب دانسیته کلوخه، اندازه کلوخه، چگالی سیال ($kg.m^{-3}$) برای نیتروژن در دمای اتاق) و شتاب جاذبه می‌باشند.

۲-۱-۲- نیروی ون‌دروالس (F_{vdw})

در مورد مولکول‌های خنثی، نوسان موقتی اتم‌های دو قطبی، یک قطبیت گذرا را به مولکول‌ها القا می‌کند. با توجه به این قطبیت، مولکول‌ها حتی اگر غیر قطبی باشند می‌توانند با یکدیگر در تعامل باشند. این فعل و انفعالات مولکولی ناشی از یک نیروی پیوستگی ماکروسکوپی بین ذرات است که نیروی ون‌دروالس نامیده می‌شود. روابط زیادی برای محاسبه نیروی ون‌دروالس بین ذرات ارائه شده اند که وابسته به پارامترهای هندسی شامل اندازه و شعاع ذره، فاصله ذره‌ها و همچنین خواص دی‌الکتریک^۴ آن‌ها می‌باشند [۱۱-۱۳].

هیدروژنی است. همچنین همان‌طور که اشاره شد تغییر در ویژگی سطحی نانوذرات با افزودن مواد مناسب به گاز ورودی بستر، می‌تواند به شدت برهم‌کنش بین ذرات را تحت تأثیر قرار دهد و در نتیجه بر رفتار سیال‌سازی نانوذرات اثر بگذارد که تاکنون در مدل‌های ارائه شده در نظر گرفته نشده است. در همین راستا، هدف از این مقاله ارائه مدلی جامع بر پایه موازنه نیرو با در نظر گرفتن نیروهای تأثیرگذار از جمله نیروی هیدروژنی بین ذرات آب دوست و همچنین نیروی الکترواستاتیک برای پیش‌بینی اندازه کلوخه‌های نانومواد می‌باشد. به علاوه تأثیر استفاده از بخار مواد قطبی مختلف دارای پیوند هیدروکسیل (که قابلیت جایگزینی با پیوند OH موجود در سطح ذرات آب دوست را داشته باشند) در بهبود فرآیند سیال‌سازی و دستیابی به انبساط بستر بالا برای نانوذرات آب‌دوست سیلیکا به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. در نهایت نتایج آزمایشگاهی حاصل برای تایید مدل ارائه شده مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲- تئوری

طی فرایند سیال‌سازی، انواع مختلفی از نیروها با اندازه‌های متفاوت بر ساختار کلوخه‌ها تأثیر می‌گذارند. این نیروها می‌توانند در دو گروه کلی دسته‌بندی شوند: نیروهای چسبندگی و نیروهای جدایش. نیروهای چسبندگی شامل نیروهای ون‌دروالس، مویینگی، هیدروژنی و نیروهای جدایش شامل نیروهای کششی، برخورد و گرانش می‌باشند [۴]. وقتی مجموع نیروهای جدایش با مجموع نیروهای چسبندگی مساوی قرار داده شود، اندازه تعادلی کلوخه‌های نانوذرات به دست می‌آید. ژو و لی^۱ اندازه کلوخه‌ها را بر پایه موازنه نیرو بین نیروهای وزن، نیروهای چسبندگی، کششی و برخورد بین کلوخه‌ها مدل‌سازی کردند [۸ و ۹]. تمدن‌دار و همکارانش^۲ اندازه کلوخه‌ها را بر اساس یک موازنه بین نیروهای کششی، برخورد و گرانشی به عنوان نیروهای جدایش و نیروی ون‌دروالس به عنوان عامل چسبندگی تخمین زدند [۱۰]. دمارتین و ون اومن^۳ اولین محققانی بودند که نیروی پیوند هیدروژنی را به عنوان یک عامل چسبندگی بین ذرات آب‌دوست در محیط خشک وارد مدل تخمین اندازه کلوخه‌ها نمودند [۱۱]. توجه به این نکته

⁴ Dielectric

¹ Zhou and Li

² Tamadondar et al.

³ de Martin and van Ommen

شده بین آن مولکول با مولکول مشابه را تحت تأثیر قرار می‌دهد، زیرا پیوند هیدروژنی به دلیل وجود پیوندی قطبی بین مولکول‌ها تشکیل می‌شود [۱۶]. بنابراین هرچقدر قطبیت یک مولکول بیشتر باشد پیوند هیدروژنی که تشکیل می‌دهد قوی‌تر خواهد بود. رابطه کلاسیوس - موسوتی^۲ رابطه بین قطبش α یک مولکول با ضریب دی الکتریک ϵ آن مولکول را نشان می‌دهد و به صورت رابطه (۷) محاسبه می‌شود:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha N_A \quad (7)$$

که N_A عدد آووگادرو^۳ می‌باشد.

جدول ۱: اندازه کلوخه‌های نانوذرات آب‌دوست سیلیکا در حضور گاز N_2 خشک. $d_{exp,1}^{**}$ داده‌هایی است که مستقیم از تصویربرداری با استفاده از لیزر به دست آمده‌اند و $d_{exp,2}^{**}$ داده‌هایی است که غیر مستقیم از معادله ریچاردسون - زاکی محاسبه شده‌اند.

منبع	نام	ρ_p (nm)	d_p (nm)	$d_{exp,1}^{**}$ (μm)	$d_{exp,2}^{**}$ (μm)
[۲۹]	A300	۲۲۰۰	۷	۳۲۰	-
[۲۹]	A300	۲۲۰۰	۷	۳۰۰	-
۳۱۰ میانگین (میکرومتر)					
[۲۹]	A150	۲۲۰۰	۱۴	۴۳۰	-
[۲۹]	A150	۲۲۰۰	۱۴	۳۲۰	-
[۲۹]	A150	۲۲۰۰	۱۴	۲۹۰	-
۳۴۷ میانگین (میکرومتر)					
[۱۱]	A130	۲۲۰۰	۱۶	-	۳۴۲
این تحقیق	A130	۲۲۰۰	۱۶	-	۳۵۵
۳۴۹ میانگین (میکرومتر)					
[۲۸]	A90	۲۵۶۰	۲۰	۴۱۷	-
۴۱۷ میانگین (میکرومتر)					

با توجه به ماهیت قطبی پیوند هیدروژنی و با استناد به رابطه کلاسیوس - موسوتی، تأثیر ضریب دی‌الکتریک نانوذرات به رابطه (۵) اعمال شده و به عنوان رابطه‌ای که برای نانوذرات مختلف مقدار متفاوتی ارائه می‌کند، باز نویسی می‌گردد:

$$F_{OH} = \epsilon \alpha' d^* \quad (8)$$

مقدار ضریب α' از نتایج آزمایشگاهی موجود در مقالات و

در این مقاله با فرض مساوی بودن اندازه کلوخه‌ها، نیروی وندروالس بین آن‌ها به صورت رابطه (۲) در نظر گرفته می‌شود [۱۱ و ۱۴]:

$$F_{vdw} = \frac{A_H d_{asp}}{24l^2} \quad (2)$$

که A_H ثابت هاماکر^۱، l فاصله بین کلوخه‌ها یا ذرات ($\sim 0.4 \text{ nm}$) و d_{asp} قطر معادل کلوخه‌های نانوذرات ($\sim 0.1 - 0.2 \mu m$) می‌باشد [۱۱].

ثابت هاماکر موثر بین ذرات همسان (شماره ۱) در محیط (شماره ۲) را می‌توان از رابطه (۳) به دست آورد [۱۵]:

$$A_H = \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 + \frac{3h\nu_e (n_1^2 - n_2^2)^2}{16\sqrt{2} (n_1^2 + n_2^2)^{3/2}} \quad (3)$$

که ν_e ، h ، K_B ، n ، ϵ و T به ترتیب فرکانس جذب ($3 \times 10^{15} \text{ Hz}$)، ثابت پلانک، ثابت بولتزمن، ضریب شکست نور، ضریب دی‌الکتریک و دمای مطلق می‌باشند [۱۷].

۲-۱-۳- نیروی پیوند هیدروژنی (F_{OH})

دمارتین و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۱۱] ساختار نیروی پیوند هیدروژنی بین کلوخه‌ها را به صورت رابطه (۴) در نظر گرفتند:

$$F_{OH} = 2X\pi(h_{\max} - l)C_{OH}f_{OH}d^* \quad (4)$$

h_{\max} محدوده برهم‌کنش پیوند هیدروژنی، d^* قطر کلوخه اولیه ($35 \times 10^{-6} \text{ m}$)، l فاصله بین کلوخه‌ها یا ذرات ($\sim 0.4 \text{ nm}$)، C_{OH} غلظت گروه‌های هیدروکسیل فعال بر روی سطح ذره، X نسبت سطح به پیوند و f_{OH} متوسط قدرت پیوند هیدروژنی است.

رابطه فوق را می‌توان به صورت (۵) خلاصه نمود:

$$F_{OH} = \alpha' d^* \quad (5)$$

که در این رابطه:

$$\alpha' = 2X\pi(h_{\max} - l)C_{OH}f_{OH} \quad (6)$$

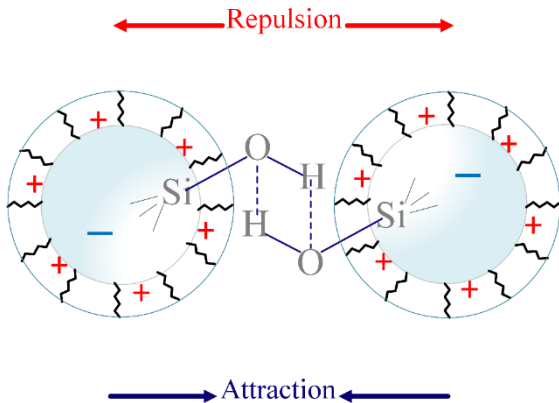
ضعف اصلی رابطه (۵) با توجه به ثابت بودن α' و d^* ، در این است که نیروی پیوند هیدروژنی برای همه نانوذرات آب‌دوست یکسان در نظر گرفته شده است. در حالی که پر واضح است قطبیت یک مولکول، پیوند هیدروژنی تشکیل

³ Avogadro's number

¹ Hamaker coefficient

² Clausius-Mossotti equation

در این رابطه، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، e بار الکتریکی و c_i غلظت بار الکتریکی i در محلول می‌باشد. نیروی دافعه الکترواستاتیکی می‌تواند با شدت کمتری در فاز گاز نیز مورد استفاده قرار گیرد و در این صورت ϵ_r ثابت دی‌الکتریک نسبی بخار ماده قطبی مورد نظر، در نظر گرفته می‌شود. برای توجیه اثر حضور الکل‌ها و دیگر مواد قطبی در فاز گاز در ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیکی شماتیک شکل (۲) ارائه می‌شود.



شکل ۲: طرح اولیه برهم‌کنش نانوذرات سیلیکای آب‌دوست در حضور بخار مواد قطبی

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود گروه هیدروکسیل موجود در الکل‌ها با گروه OH سطح ذرات جایگزین شده و به این ترتیب سر مثبت الکل (زنجیره هیدروکربنی) در سطح این ذرات نانومتری قرار می‌گیرد [۷] و به واسطه ممانعت فضایی که ایجاد می‌کنند باعث کاهش بار الکترواستاتیکی کل ناشی از برخورد مولکول‌های نانوذرات به یکدیگر می‌شوند. به عبارت بهتر لایه‌ای که در اطراف ذرات سیلیکای آب‌دوست تشکیل می‌شود، نیرویی از جنس دافعه بین ذرات ایجاد کرده و اثر پیوند هیدروژنی موجود بین آنها را کاهش می‌دهد. همین امر باعث کاهش تمایل این ذرات به چسبندگی به یکدیگر شده و در نتیجه رفتار سیالیت بهبود می‌یابد. نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات که در حضور بخار مواد قطبی ایجاد می‌شود تاکنون در مدل‌های ارائه‌شده قبلی مورد توجه قرار نگرفته است. در همین راستا در این مقاله رابطه (۹) برای وارد کردن نیروی دافعه الکترواستاتیک به مدل موازنه نیرو برای تخمین اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکای آب‌دوست استفاده می‌شود. با توجه به اینکه مواد قطبی مورد استفاده در آزمایش‌ها

با روش برازش نتایج با مدل به دست می‌آید. شرایط مورد استفاده در محاسبه این ضریب در جدول ۱ ارائه شده است. ضریب α' با استفاده از اطلاعات این جدول و با استفاده از مینیمم‌سازی جمع مربعات خطا بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل ارائه شده توسط دمارتین و همکارانش به صورت $\alpha' = 7 \times 10^{-5}$ به دست آمده و در مدل ارائه شده در این مقاله از این مقدار برای انجام محاسبات استفاده می‌گردد.

۲-۱-۴- نیروی دافعه الکترواستاتیکی (F_{edl})

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل زیادی برای به هم چسبیدن و تشکیل کلوخه دارند. در حالی که همان‌طور که اشاره شد در فناوری نانو، نیاز اساسی به محلول‌های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده و به خوبی پخش شده در محلول و یا محیط گازی، می‌باشد. در حالت کلی رویکردی که برای پایدارسازی نانوذرات و در نتیجه پیش‌گیری از پدیده کلوخه‌ای شدن آن‌ها در فاز محلول ارائه شده است، رویکرد ایجاد دافعه الکترواستاتیک بین نانوذرات است. در بسیاری از موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی یون‌هایی نظیر هیدروکسیل (OH^-)، پروتون (H^+) یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل‌شده بارهای مشابه و هم‌نامی پیدا کرده و یکدیگر را دفع کرده و پایداری بیشتری در محلول ایجاد می‌شود [۱۲].

در مورد برهم‌کنش بین دو ذره کروی با قطر d_p در حضور یک حلال، نیروی دافعه الکترواستاتیکی از رابطه (۹) محاسبه می‌شود [۱۷]:

$$F_{edl} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r d_p \Psi_0^2 \times \frac{e^{-\kappa l}}{1 + e^{-\kappa l}} \quad (9)$$

در این رابطه Ψ_0 و κ به ترتیب پتانسیل سطحی و معکوس طول دمای حلال و ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک فضای خالی که برابر یک فرض شده، ϵ_r ثابت دی‌الکتریک نسبی مایع، l فاصله بین کلوخه‌ها یا ذرات و d_p اندازه ذره اولیه است. پارامتر κ^{-1} معرف طول دمای^۱ می‌باشد و به صورت رابطه (۱۰) تعریف می‌شود [۱۲]:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_r k_B T}{8\pi e^2 c_i}} \quad (10)$$

^۱ Debye length

$$U = U_{pt} \varepsilon_b^n \quad (14)$$

در این رابطه n یک ثابت تجربی است. فضای خالی بسترسیال از طریق رابطه (۱۵) محاسبه می شود:

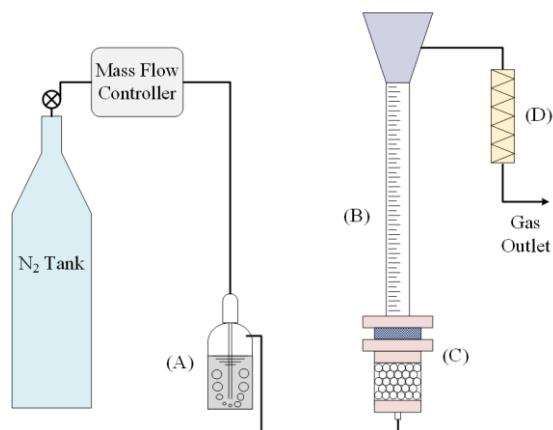
$$\varepsilon_b = 1 - \frac{H_0}{H} (1 - \varepsilon_{b0}) \quad (15)$$

که H_0 ارتفاع اولیه بستر، H ارتفاع بستر در زمان سیال سازی و ε_{b0} فضای خالی بستر وقتی هنوز سیال سازی انجام نشده است، می باشد. مقدار ε_{b0} برای سیلیکا در حدود ۰/۲ تا ۰/۲۵ است که در این مقاله به صورت ۰/۲۲ انتخاب می گردد [۱۹ و ۲۰].

معادله (۱۴) به صورت معادله خطی (۱۶) خلاصه می شود:

$$\log U = \log U_{pt} + n \log \varepsilon_b \quad (16)$$

به عبارت بهتر، با درونیابی خطی از نمودار $\log U$ بر حسب $\log \varepsilon_b$ ، U_{pt} به دست می آید و با قراردادن سرعت حد کلوخه ها در معادله (۱۳) می توان اندازه کلوخه ها را محاسبه کرد. در این مقاله از معادله ریچاردسون - زاکی نیز برای تخمین اندازه کلوخه ها در حضور مواد قطبی و تایید مدل ارائه شده، استفاده می گردد.



شکل ۳: نمای بستر سیال و تجهیزات جانبی مورد استفاده در آزمایش (A) حباب ساز، (B) بستر سیال، (C) توزیع کننده و (D) فیلتر

۵- مواد و روش ها

۵-۱- بستر سیال

فرآیند سیالیت نانوذرات درون بستری به قطر داخلی ۲۶ میلی متر و ارتفاع ۸۰۰ میلی متر انجام می گیرد. برای حداقل کردن تولید و انباشت بارهای الکتریکی در محیط آزمایش، بستر از جنس شیشه کوارتز ساخته می شود.

خالص بوده و دارای غلظتی از مواد الکترولیتی نمی باشند، بنابراین مقدار c_i ، صفر در نظر گرفته شده و به این ترتیب مقدار معکوس طول دبای برابر صفر به دست می آید. همچنین به دلیل تفاوت بسیار کوچک پتانسیل سطحی Ψ_0 و زتا پتانسیل ξ در محیط های قطبی (با قطبیت کم)، $\Psi_0 \sim \xi$ در نظر گرفته می شود [۱۷].

۳- مدل نهایی پیشنهادی

در نهایت مدل پیشنهادی با توجه به موازنه بین مجموع نیروهای جدایش و مجموع نیروهای چسبندگی به صورت زیر ارائه می شود:

$$(F_{vdw}) + (F_{OH}) - (F_{ed}) = (F_g) \quad (11)$$

$$\frac{A_H d_{asp}}{24l^2} + \varepsilon \alpha' d^* - 2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r d_p \Psi_0^2 \times \frac{e^{(-kl)}}{1 + e^{(-kl)}} - \frac{\pi}{6} (\rho^{**} - \rho_f) (d^{**})^3 g = 0 \quad (12)$$

این معادله نسبت به قطر کلوخه d^{**} ، یک معادله غیر خطی است و با استفاده از روش نیوتن - رافسون در نرم افزار متلب حل می شود.

۴- محاسبه اندازه کلوخه با استفاده از معادله

تجربی ریچاردسون - زاکی

برای تخمین اندازه کلوخه ها در بستر سیال می توان از سرعت حدشان^۱، U_{pt} نیز استفاده نمود. با در نظر گرفتن رژیم جریانی استوکس [۶] برای سیال سازی نانوذرات، رابطه (۱۳) قطر متوسط کلوخه ها را بر اساس سرعت حد آنها محاسبه می نماید:

$$d^{**} = \sqrt{\frac{18\mu U_{pt}}{(\rho_a - \rho_f)g}} \quad (13)$$

که ρ_a دانسیته کلوخه می باشد و مشابه با دانسیته توده^۲ پودر مورد نظر، در نظر گرفته می شود، μ ویسکوزیته سیال است (Pa.s) برای نیتروژن در دمای اتاق (1.77×10^{-5}) . ریچاردسون و زاکی^۳ در سال ۱۹۵۴ در تحقیقات خود درباره فرآیند سیالیت، وجود رابطه ای نمایی بین درصد فضای خالی بستر (ε_b) و نسبت سرعت ظاهری گاز (U) با سرعت حد کلوخه (U_{pt}) را تأیید کردند و به صورت معادله (۱۴) نشان دادند [۱۸]:

³ Richardson-Zaki

¹ Terminal velocity

² Bulk

۲- پروپانول، ۱- بوتانول، ۲- بوتانول و آمونیاک به منظور افزودن بخارشان به گاز نیتروژن برای انجام فرایند سیال-سازی استفاده می‌گردد که مشخصات این مواد نیز در جدول ۳ ارائه شده است.

۵-۳- روش انجام آزمایش‌ها

به منظور مطالعه هیدرودینامیک فرآیند سیالیت نانوذرات، مجموعه آزمایش‌های متعددی در دبی‌های مختلفی از گاز نیتروژن و در حضور بخار مواد مختلف انجام می‌گیرد. ارتفاع اولیه ذرات درون بستر ۵ سانتی‌متر و محدوده عملیاتی سرعت گاز نیتروژن [۶-۱۰] سانتی‌متر بر ثانیه و دمای عملیاتی ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد.

جدول ۲: خصوصیات نانوذرات سیلیکای مورد استفاده در مقاله [۷]

نام تجاری	Aerosil 130
خصوصیت سطحی	آب دوست
ماده	سیلیکا
قطر ذرات (nm)	۱۶
چگالی ذرات (kg.m^{-3})	۲۲۰۰
چگالی توده ای (kg.m^{-3})	۵۵
ضریب هاماکر (J)	۶.۶۰×۱۰^{-۲۰}
ϵ	۳/۸۲
n	۱/۴۶

سیال‌سازی ذرات توسط گاز نیتروژن انجام می‌شود که توسط یک کپسول تأمین می‌شود. دلیل استفاده از گاز نیتروژن با خلوص بالا از بین بردن تأثیر بخار آب در سیستم و جلوگیری از تشکیل پل مایع بین ذرات است. گاز نیتروژن قبل از ورود به بستر از درون محیطی قطبی عبور داده می‌شود و در این مرحله عملیات گازشویی و ورود بخار مواد قطبی به داخل گاز نیتروژن صورت می‌گیرد. توزیع یکنواخت گاز ورودی به بستر توسط صفحه شیشه‌ای متخلخلی^۱ به ضخامت ۲ میلی‌متر و قطر متوسط حفرات ۲۰ میکرومتر انجام می‌شود که به عنوان صفحه توزیع-کننده^۲ در بخش ورودی بستر قرار داده می‌شود. به منظور اطمینان از توزیع یکنواخت گاز، قسمتی از محفظه زیرین صفحه توزیع‌کننده به طول ۵۰ میلی‌متر توسط دانه‌های شیشه‌ای^۳ به قطر متوسط ۲/۸ میلی‌متر پر می‌شود. در حین عملیات سیال‌سازی، خروج نانوذرات از بستر به دلیل ابعاد کوچک و چگالی پایین اتفاق می‌افتد که برای جلوگیری از آن، فیلتری در مسیر گاز خروجی تعبیه می‌شود تا مانع از ورود ذرات به محیط شود. بستر سیال استفاده شده در این تحقیق به همراه تجهیزات جانبی مربوطه در شکل (۳) نشان داده شده است.

۵-۲- مواد مورد استفاده

نانوذرات مورد استفاده در این تحقیق گونه آب‌دوست ذرات سیلیکا هستند که خصوصیات آنها در جدول ۲ ارائه شده‌اند. به علاوه از مایعات قطبی متانول، اتانول، ۱-پروپانول،

جدول ۳: خصوصیات مایعات قطبی مورد استفاده در این مقاله

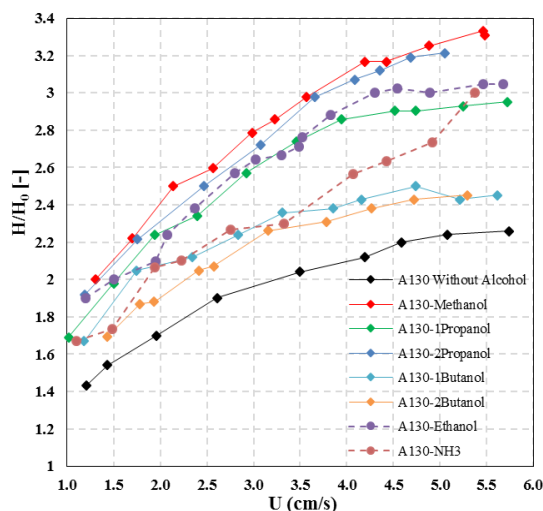
فرمول شیمیایی	$\zeta(\text{mV}) = \Psi_0$ [۱۷]	n [۲۱]	e [۲۱]	مایعات قطبی
CH ₃ OH	-۴۴	۱/۳۳	۲۸/۴۲	متانول
C ₂ H ₅ OH	[۲۲] -۳۹	۱/۳۶	۲۰	اتانول
C ₃ H ₇ OH	-۴۰	۱/۳۹	۱۱/۵۱	۱-پروپانول
CH ₃ CH(OH)CH ₃	-۵۶	۱/۳۸	۱۱/۴۸	۲-پروپانول
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-۲۶	۱/۴	۸/۳۴	۱-بوتانول
C ₂ H ₅ CH(OH)CH ₃	-۲۵	۱/۴	۷/۷۹	۲-بوتانول
NH ₃ (NH ₄ ⁺ , OH ⁻)	[۲۳] -۳۲	۱/۳۵	۱۵/۰۳	آمونیاک مایع (۲۵٪ وزنی)

³ Glass Bead

¹ Porous sintered glass

² Distributor

بخار الکل‌ها به دلیل تأثیر بر پیوندهای سطحی موجود بین ذرات، رفتار ذرات سیلیکای آب‌دوست را شبیه به رفتار ذرات سیلیکای آب‌گریز می‌نماید. در واقع با افزودن بخار الکل به گاز ورودی، مولکول‌های الکل بر روی سطح نانوذرات جذب شده و نوع پیوند بین سطحی ذرات را تحت تأثیر قرار می‌دهند.



شکل ۴: میزان انبساط سطح آزاد بستر برای نانوذرات سیلیکا در حضور و عدم حضور بخار مواد قطبی

این مولکول‌ها از سر قطبی خود بر نانوذرات سیلیکای آب دوست جذب شده و به واسطه کاهش اثر نیروهای هیدروژنی قوی بین این نانوذرات باعث تغییر رفتار سیالیت کلوخه‌ها می‌شوند. همین امر می‌تواند توجیه افزایش انبساط بستر ذرات آب‌دوست در حضور الکل‌های مختلف باشد. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود الکل‌های مختلف تأثیر متفاوتی بر میزان این افزایش دارند به طوری که در بین ۵ الکل مورد استفاده به ترتیب تأثیر الکل‌های متانول، ۲-پروپانول و ۱-پروپانول بیشتر می‌باشد. بنابراین می‌توان پیش‌بینی کرد که این سه الکل جذب بهتری بر روی سطح آب‌دوست ذرات سیلیکا داشته و در نتیجه با کاهش برهم‌کنش‌های بین ذرات منجر به تشکیل کلوخه‌هایی با اندازه کوچک‌تر شده‌اند. برای توجیه این نظریه اندازه کلوخه نانوذرات سیلیکا در حضور الکل‌های مورد بررسی و توسط مدل پیشنهادی محاسبه شده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه می‌شوند.

۶-۲- محاسبه اندازه کلوخه‌های نانوذرات در حضور بخار ۵ نوع الکل بر اساس مدل پیشنهادی

برای محاسبه اندازه کلوخه از رابطه (۱۲) استفاده می‌شود.

در آزمایش‌های صورت گرفته، گاز نیتروژن پس از کنترل و اندازه‌گیری شدت جریان آن توسط تنظیم‌کننده جریان، ابتدا از محفظه‌ای حاوی مایع قطبی موردنظر عبور کرده و سپس وارد بستر می‌شود. کیفیت سیالیت نانوذرات با معیارهای میزان ارتفاع نهایی سطح بستر و مشاهداتی از نظر حضور یا عدم حضور حباب و کانالی شدن یا نشدن در سیستم بررسی می‌گردد.

۶- بحث و نتایج

فرایند بررسی صحت مدل در دو مرحله انجام می‌گیرد: ابتدا تست‌های آزمایشگاهی در حضور ۵ الکل متانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول، ۲-بوتانول انجام می‌شود و سپس نتایج حاصل با اندازه کلوخه محاسبه شده توسط مدل مقایسه می‌گردد. در مرحله بعد با اطلاعات فیزیکی دو ماده اتانول و آمونیاک، اندازه کلوخه سیلیکا توسط مدل تخمین زده شده و این بار بعد از پیش‌بینی اندازه کلوخه، رفتار سیالیت در حضور بخار این دو ماده آزمایش شده و صحت تخمین مورد نظر بررسی می‌گردد.

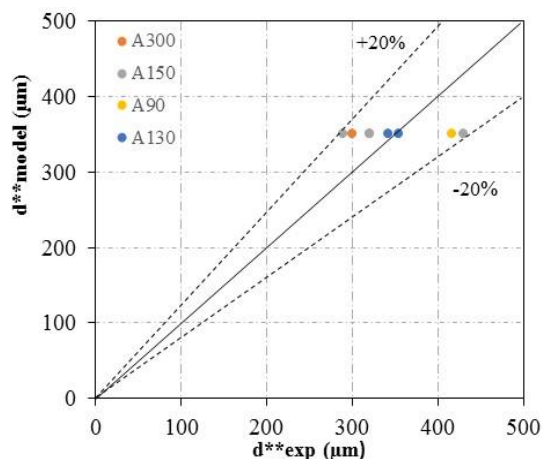
۶-۱- مشاهدات آزمایشگاهی انبساط بستر در حضور

۵ نوع بخار الکل

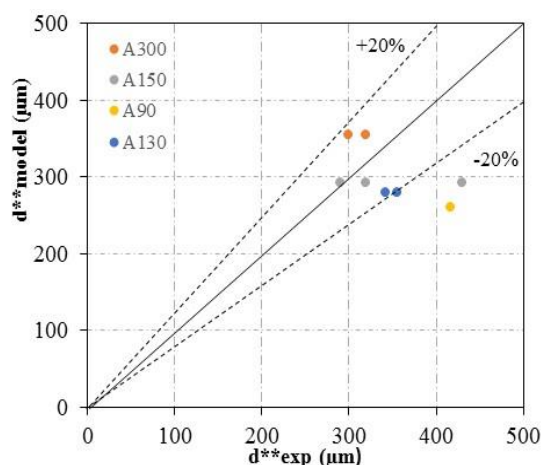
شکل (۴) میزان افزایش ارتفاع سطح آزاد بستر نسبت به ارتفاع اولیه آن را برای نانوذرات سیلیکا در سرعت‌های مختلف گاز نشان می‌دهد.

این آزمایش‌ها در حالت حضور بخار الکل‌های متانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول و همچنین عدم حضور الکل انجام شده‌اند. بر اساس تعریف اولیه ارائه شده در مورد رژیم‌های مختلف سیالیت نانوذرات، می‌توان بر اساس میزان درجه انبساط بستر، نوع رژیم سیالیت را تعیین کرد [۲۴]. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، میزان انبساط بستر برای نانوذرات سیلیکا بدون حضور الکل، با افزایش سرعت تا حدودی افزایش یافته و به حدود ۲/۲ برابر ارتفاع اولیه در سرعت 5 cm.s^{-1} می‌رسد. شیب افزایش انبساط بستر در حضور بخار الکل بیشتر بوده و ارتفاع بستر در سرعت حدود 5 cm.s^{-1} در حضور الکل‌های متانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول به ترتیب تا حدود ۳/۲۵، ۲/۹، ۳/۲، ۲/۵ و ۲/۴ برابر ارتفاع اولیه بستر می‌رسد. تفاوت در رفتار سیالیت نانوذرات سیلیکا در حالت‌های مختلف را می‌توان ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی متفاوت بین ذرات دانست. به نظر می‌رسد که حضور

کلوخه‌های محاسبه شده توسط این مدل‌ها با اطلاعات تجربی موجود در جدول ۱ در شکل‌های (۶) و (۷) ارائه شده‌اند. درصد خطای مدل دمارتین و همکارانش ۱۸٪ و خطای مدل والورده و کاستلانز ۲۲٪ به دست می‌آید.



شکل ۵: اندازه کلوخه‌های مشاهده شده به صورت تجربی (با استفاده از تصویربرداری لیزری و یا معادله ریچاردسون - زاکی (جدول ۱)) و اندازه کلوخه‌های محاسبه شده با استفاده از مدل ارائه شده در این مقاله



شکل ۶: اندازه کلوخه‌های مشاهده شده به صورت تجربی (جدول ۱) و اندازه کلوخه‌های محاسبه شده با استفاده از مدل ارائه شده توسط دمارتین و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۱۱]

تصحیح نیروی پیوند هیدروژنی با افزودن ضریب دی الکتریک در رابطه این نیرو می‌تواند دلیل دقت بالاتر مدل پیشنهادی در این مقاله نسبت به مدل دمارتین باشد. همچنین مدل والورده و کاستلانز به دلیل نظر نگرفتن نیروی پیوند هیدروژنی در موازنه نیروها دارای خطای بیشتری می‌باشد.

همان‌طور که واضح است این معادله به هیچ داده آزمایشگاهی از قبیل انبساط بستر و سرعت ظاهری برای به دست آوردن اندازه کلوخه نیاز ندارد. با استفاده از این رابطه، اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکا در حالت بدون حضور و نیز حضور بخار الکل‌های متانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول، ۱-بوتانول و ۲-بوتانول محاسبه شده و نتایج در جدول ۴ گزارش شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود کوچکترین اندازه کلوخه‌ها مربوط به زمانی است که از خصوصیات فیزیکی الکل‌های متانول، ۲-پروپانول، ۱-پروپانول استفاده می‌شود. همچنین بزرگ‌ترین اندازه کلوخه‌ها مربوط به موارد استفاده از خصوصیات فیزیکی الکل‌های ۱-بوتانول و ۲-بوتانول می‌باشد که همان‌طور که در نتایج آزمایش‌های انبساط بستر ارائه شده در شکل (۴) نیز نشان داده شد، رفتار سیالیت در حضور این دو الکل، رفتار ضعیف‌تری می‌باشد. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که هر چقدر اندازه اولیه نانوذرات مورد استفاده بزرگ‌تر باشد، اندازه کلوخه‌های محاسبه شده برای آن‌ها در حضور الکل کوچک‌تر است که این نشان‌دهنده تاثیر بیشتر الکل بر روی ذرات با اندازه اولیه بزرگ‌تر می‌باشد.

لازم به ذکر است که تاکنون رفتار سیالیت در حضور الکل‌های مختلف به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار نگرفته و هیچ‌گونه گزارشی برای اندازه کلوخه‌ها در حضور الکل‌های مختلف چه از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) و چه از طریق تصویربرداری با لیزر در مقالات ارائه نشده است.

بنابراین اندازه کلوخه‌های محاسبه شده تنها در حالت عدم حضور الکل با نتایج آزمایشگاهی گزارش شده در پژوهش‌های دیگر محققین (جدول ۱) مقایسه شده و نتایج در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج مدل با خطای وزنی حدود ۱۱٪ نسبت به نتایج تجربی از قابلیت مناسبی برای تخمین اندازه کلوخه‌های نانوذرات برخوردار است. همچنین به منظور مقایسه مدل ارائه شده پیشنهادی در این مقاله با مدل‌های قبلی موجود در منابع، دو نمونه مدل‌سازی که اخیراً توسط دمارتین و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۱۱] و والورده و کاستلانز^۲ در سال ۲۰۰۸ [۲۵] ارائه شده انتخاب می‌گردد. نتایج مقایسه اندازه

^۲ Valverde and castellanos

^۱ Scanning Electron Microscope

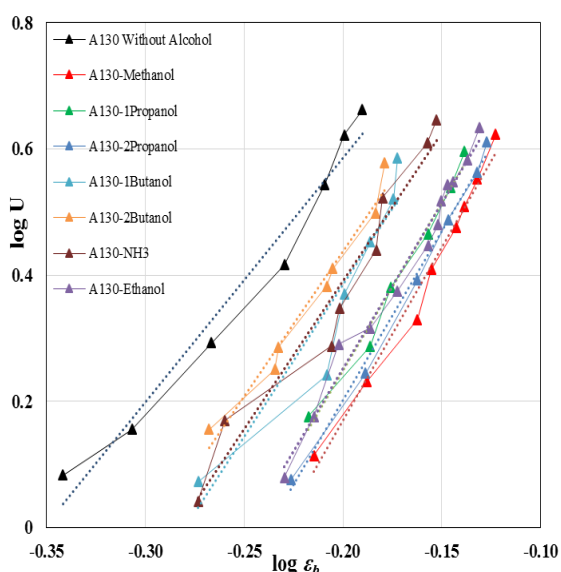
جدول ۴: اندازه کلوخه های نانوذرات سیلیکای آبدوست محاسبه شده در حضور و بدون حضور بخار مواد قطبی

d_{model}^{**} (μm) (در حضور مواد مختلف)							d_{model}^{**} (μm) بدون حضور بخار	d_{exp}^{**} (μm)	d_p (nm)	نام
آمونیاک (۲۵٪ وزنی)	اتانول	-۲ بوتانول	-۱ بوتانول	-۲ پروپانول	-۱ پروپانول	متانول				
۳۲۱	۳۱۷	۳۲۲	۳۲۲	۳۱۵	۳۱۹	۳۱۲	۳۵۰	۳۶۱	۷	A300
۳۱۷	۳۰۹	۳۲۱	۳۲۱	۳۰۵	۳۱۵	۲۹۶	۳۵۰	۳۴۷	۱۴	A150
۳۱۶	۳۰۷	۳۲۱	۳۲۰	۳۰۲	۳۱۳	۲۹۱	۳۵۰	۳۴۹	۱۶	A130
۳۱۴	۳۰۲	۳۲۰	۳۲۰	۲۹۶	۳۱۰	۲۸۱	۳۵۰	۴۱۷	۲۰	A90

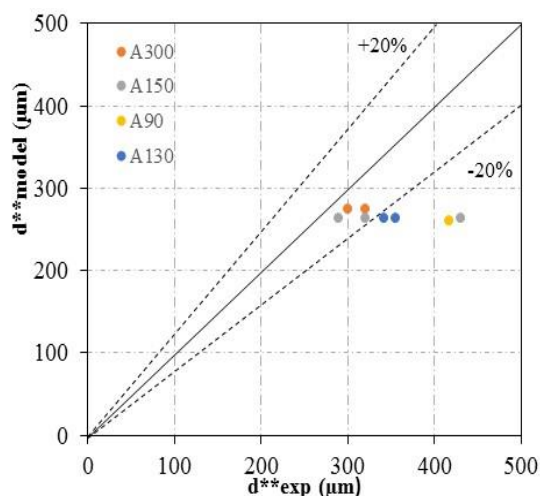
جدول ۵: مقادیر n ، U_{pt} و d^{**} محاسبه شده از معادله ریچاردسون - زاکی هنگام سیال سازی ذرات سیلیکا در حضور مواد قطبی مربوط

آمونیاک مایع (۲۵٪ وزنی)	اتانول	-۲ بوتانول	-۱ بوتانول	-۲ پروپانول	-۱ پروپانول	متانول	بدون الکل	الکل
۴/۶۸۶	۵/۲۴۷	۴/۶۰۳	۴/۸۲۴	۵/۳۷۲	۵/۳۳۴	۵/۵۰۳	۳/۸۷۱	n
۲۱/۲۸	۱۹/۹۷۰	۲۲/۸۶۶	۲۲/۳۵۹	۱۸/۸۷۹	۲۰/۶۲۶	۱۸/۵۹۰	۲۲/۹۳۵	U_{pt} (cm.s ⁻¹)
۳۴۲	۳۳۲	۳۵۵	۳۵۱	۳۲۲	۳۳۷	۳۱۹	۳۵۵	d^{**} (μm)

نشان دادند که مقدار n برای سیالیت نوع APF حدود ۵ در نظر گرفته می شود. بنابراین نتیجه می شود که برای $n \geq 5$ سیالیت از نوع APF و برای $n < 5$ رفتار از نوع ABF خواهد بود. با توجه به مقادیر n ، استفاده از الکل های متانول، ۱-پروپانول، ۲-پروپانول منجر به رفتار APF و استفاده از الکل های ۱-بوتانول و ۲-بوتانول باعث ایجاد رفتار ABF در سیستم می شوند.



شکل ۸: نمودار $\log U$ بر حسب $\log \epsilon_b$ هنگام سیال سازی ذرات سیلیکا در حضور مواد قطبی



شکل ۷: اندازه کلوخه های مشاهده شده به صورت تجربی (جدول ۱) و اندازه کلوخه های محاسبه شده با استفاده از مدل ارائه شده توسط والورده و کاستلانز در سال ۲۰۰۸ [۲۵]

برای مقایسه بیشتر، اندازه کلوخه ها در حضور بخار مواد قطبی توسط معادله ریچاردسون - زاکی نیز محاسبه شده و نتایج در شکل (۸) و جدول ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود اندازه کلوخه های به دست آمده از این معادله با نتایج مدل پیشنهادی، از مطابقت خوبی برخوردار است. به علاوه لازم به ذکر است که پارامتر n معادله ریچاردسون - زاکی یک فاکتور مهم برای مشخص کردن رفتار سیالیت به شمار می رود. نام و همکارانش [۲۶]

۶-۳- بررسی صحت مدل ارائه شده

همان طور که قبلاً نیز گفته شد به منظور بررسی صحت و کارایی مدل ارائه شده در این مقاله، پارامترها و خصوصیات سطحی دو ماده اتانول و آمونیاک (جدول ۳) وارد مدل شده و رفتار سیالیت نانوذرات سیلیکا با محاسبه اندازه کلوخه‌های آنها در حضور این دو ماده پیش‌بینی می‌شود. سپس با انجام تست‌های آزمایشگاهی سیالیت، صحت تخمین مدل مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج پیش‌بینی شده اندازه کلوخه‌های سیلیکا توسط مدل در حضور آمونیاک و اتانول نیز در جدول ۴ ارائه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود اندازه کلوخه‌ها در حضور اتانول کوچک‌تر از ۱- پروپانول محاسبه شده و در حضور آمونیاک کوچک‌تر از ۱- بوتانول می‌باشد. بنابراین انتظار می‌رود در تست آزمایشگاهی سیالیت نیز انبساط بستر در حضور بخار اتانول بیشتر از ۱- پروپانول و در حضور بخار آمونیاک بیشتر از ۱- بوتانول باشد.

در راستای بررسی صحت این پیش‌بینی توسط مدل ارائه شده، تست‌های آزمایشگاهی سیالیت در حضور بخار این دو ماده انجام می‌شود. این نتایج آزمایشگاهی به همراه تأثیر دیگر الکل‌ها که در مرحله نخست مورد بررسی قرار گرفته بود در شکل (۴) ارائه شده است. همان طور که در نمودار انبساط بستر دیده می‌شود، پیش‌بینی صورت گرفته توسط مدل با رفتار سیالیت نانوذرات سیلیکا در حضور این دو ماده مطابقت دارد. به منظور بررسی کامل‌تر، اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکا در حضور دو ماده اتانول و آمونیاک از طریق معادله ریچاردسون - زاکی نیز محاسبه شده و طبق این محاسبات پیش‌بینی مدل قابل تأیید می‌باشد. نتایج مربوط به محاسبات ریچاردسون - زاکی در شکل (۸) و جدول ۵ ارائه شده است.

۶-۴- توجیه نتایج به دست آمده از آزمایش و مدل

همان طور که از نتایج ارائه شده در شکل (۴) و جدول ۴ مشخص می‌شود، ارتباطی بین نحوه تأثیرگذاری بخار مواد قطبی مختلف بر رفتار سیالیت نانوذرات سیلیکای آب دوست و اندازه کلوخه‌های پیش‌بینی شده توسط مدل وجود دارد. به طوری که در نتایج آزمایشگاهی، بیشترین انبساط بستر در حضور الکل‌های متانول، ۲- پروپانول و اتانول گزارش شده و متعاقباً استفاده از اطلاعات الکل‌های متانول، ۲- پروپانول و اتانول منجر به محاسبه کوچک‌ترین

اندازه کلوخه توسط مدل شده است. در مدل ارائه شده دو عامل تعیین‌کننده برای توجیه چگونگی تأثیرگذاری بخار مایعات قطبی بر اندازه کلوخه‌های محاسبه شده وجود دارد که در مقایسه با سایر عوامل نقش اصلی‌تری ایفا می‌کنند. این دو عامل، پتانسیل سطحی و ضریب دی‌الکتریک می‌باشند.

پتانسیل سطحی معیاری برای مشخص کردن پایداری محلول‌های کلوئیدی می‌باشد. هرچه پتانسیل سطحی (زتا پتانسیل) یک محلول کمتر باشد، ذرات تمایل بیشتری برای به هم چسبیدن و کلوخه شدن دارند، در عوض هر چقدر این مقدار بیشتر باشد، ذرات تمایلی به تجمع و کلوخه شدن ندارند، در نتیجه کلوخه‌ها ریزتر بوده و محلول کلوئیدی پایدارتر است [۲۷]. از طرف دیگر توانایی یک حلال در جداسازی یون‌های مثبت و منفی از یکدیگر با استفاده از مفهومی به نام ضریب دی‌الکتریک مشخص می‌شود که هر چه مقدار آن بیشتر باشد حلال قطبی‌تر خواهد بود [۱۵]. با توجه به این توضیحات، به نظر می‌رسد حلالی که بالاترین مقدار پتانسیل سطحی و ضریب دی‌الکتریک را داراست، مناسب‌ترین حلال برای بالا بردن کیفیت سیال سازی نانوذرات خواهد بود. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار پتانسیل سطحی در بین مایعات مورد استفاده به ترتیب متعلق به ۲- پروپانول، متانول، ۱- پروپانول، اتانول، آمونیاک، ۱- بوتانول و ۲- بوتانول می‌باشد. از طرف دیگر بیشترین ضریب دی‌الکتریک در بین این مواد به ترتیب متعلق به متانول، اتانول، آمونیاک، ۱- پروپانول، ۲- پروپانول، ۱- بوتانول و ۲- بوتانول می‌باشد. با توجه به این مقادیر انتظار می‌رود حضور سه الکل متانول، ۲- پروپانول، اتانول منجر به محاسبه اندازه کوچک‌تری از کلوخه‌های نانوذرات در مقایسه با بخار بقیه مواد شود. چگونگی تأثیرگذاری این سه الکل بر اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکا و نیز کیفیت سیال سازی آن‌ها را می‌توان بدین صورت تشریح نمود: مقدار ضریب دی‌الکتریک متانول اختلاف زیادی با دو الکل دیگر داشته، در حالیکه مقدار پتانسیل سطحی آن اختلاف چندانی با اتانول ندارد، بنابراین انتظار می‌رود متانول نقش مؤثرتری نسبت به اتانول در کوچک بودن اندازه کلوخه‌ها داشته باشد. همچنین مقدار پتانسیل سطحی ۲- پروپانول اختلاف زیادی با دو الکل دیگر داشته ولی مقدار ضریب دی‌الکتریک آن اختلاف چندانی با اتانول ندارد، پس انتظار می‌رود که این الکل هم نقش

الکل‌های متانول، ۲-پروپانول و اتانول نسبت به سایر مواد، بر کیفیت سیال‌سازی نانوذرات سیلیکا بیشتر است. برای توجیه تأثیر بخار این مواد قطبی بر اندازه کلوخه‌ها، نیروی جدیدی که تاکنون در تخمین اندازه کلوخه‌های نانوذرات مورد توجه قرار نگرفته بود، تحت عنوان نیروی دافعه الکترواستاتیک به مدل اضافه شد و محاسبات اندازه کلوخه‌ها در حضور این نیرو انجام گردید. ویژگی مهم معادله‌ی مدل ارائه شده این است که به هیچ داده آزمایشگاهی از قبیل انبساط بستر و سرعت ظاهری برای به دست آوردن اندازه کلوخه نیاز ندارد. درصد خطای مدل ارائه شده در مقایسه با نتایج تجربی در حضور گاز نیتروژن خشک، حدود ۱۱٪ محاسبه شد. برای بررسی صحت مدل پیشنهادی، تخمین اندازه کلوخه در حضور دو نوع ماده قطبی دیگر انجام و سپس صحت این پیش‌بینی با انجام آزمایش‌های سیال‌سازی مورد تحلیل قرار گرفت. در مدل ارائه شده دو عامل تعیین‌کننده پتانسیل سطحی و ضریب دی‌الکتریک برای توجیه چگونگی تأثیرگذاری بخار مواد قطبی بر میزان اندازه کلوخه‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفت که کیفیت و رفتار سیال‌سازی ذرات را مشخص می‌کنند.

مؤثرتری نسبت به اتانول داشته باشد. با توجه به توضیحاتی که داده شد، می‌توان انتظار داشت کوچکترین اندازه کلوخه‌ها به ترتیب مربوط به زمان حضور بخار الکل‌های متانول، ۲-پروپانول و اتانول در بستر سیال‌سازی باشد. همان‌طور که در نتایج به دست آمده در مدل هم مشاهده می‌شود، کوچک‌ترین اندازه کلوخه‌ها در حضور بخار الکل‌های متانول، ۲-پروپانول و اتانول محاسبه شده است. بعلاوه در تست‌های آزمایشگاهی سیالیت نیز این سه الکل نسبت به سایر مواد قطبی مورد استفاده انبساط بستر بیشتر و کیفیت سیال‌سازی بهتری را برای نانوذرات سیلیکا ایجاد کرده‌اند.

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله، یک مدل بر اساس موازنه نیرو برای تخمین اندازه کلوخه‌های نانوذرات شکل‌گرفته در فرایند سیالیت ارائه شد و اندازه کلوخه‌های نانوذرات سیلیکای آب‌دوست با مدل پیشنهادی محاسبه گردید. همچنین بحث تأثیر بخار مواد قطبی مختلف (الکل‌های مختلف و آمونیاک) بر اندازه کلوخه‌ها و کیفیت سیال‌سازی آنها با انجام آزمایش‌هایی بر روی این ذرات مورد بررسی قرار گرفت. مشخص گردید تأثیر

۸- مراجع

- [۱] ن.، یعقوبی، س.، سیدنزادیان، ر. مغربی، "سینتیک و پدیده‌های انتقال در جفت شدن اکسایشی متان: مدل‌سازی CFD در مقیاس دانه ای"، مجله مدل‌سازی در مهندسی، شماره ۳۹، ۱۳۹۳، صفحه ۱۴۱-۱۲۳.
- [۲] م.، خواجه نوری، ع.، حقیقی اصل، م.ح.، ایکانی، "مدل‌سازی فرآیند استخراج با آب دمای زیر بحرانی از گیاهان دارویی"، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۱، شماره ۳۲، ۱۳۹۲، صفحه ۹۱-۸۳.
- [۳] ح.، حسینی، ا.، محصلی، "مطالعه انتقال حرارت از دیواره بستر حبایی گاز - جامد به ذرات جامد درون آن به کمک دینامیک سیالات محاسباتی"، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۴، شماره ۴۶، ۱۳۹۵، صفحه ۱۳۶-۱۲۳.
- [۴] ف.، یحیی زاده ساروی، م.ر.، قاسمی، ع.، حکمت ناظمی، "مدل‌سازی بستر سیال فرایند FCC بر مبنای تغییر اندازه ذرات کلاستر در طول رایزر"، مجله مدل‌سازی در مهندسی، دوره ۱۰، شماره ۳۰، ۱۳۹۱، صفحه ۹۷-۸۷.
- [۵] م.ر.، تمدن دار، "بررسی رفتار هیدرودینامیکی نانوذرات در بستر سیال"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، ایران، ۱۳۹۳.
- [6] W. Yao, G. Guangsheng, W. Fei, W. Jun, "Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles", Powder Technology, Vol. 124, No. 1-2, 2002, pp. 152-159.
- [7] M. Tahmasebpour, L. de Martín, M. Talebi, N. Mostoufi, J.R. van Ommen, "The role of the hydrogen bond in dense nanoparticle-gas suspensions", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15, No. 16, 2013, pp.

- 5788-5793.
- [8] T. Zhou, H. Li, "Estimation of agglomerate size for cohesive particles during fluidization", *Powder Technology*, Vol. 101, No. 1, 1999, pp. 57-62.
- [9] T. Zhou, H. Li, "Force balance modelling for agglomerating fluidization of cohesive particles", *Powder technology*, Vol. 111, No. 1-2, 2000, pp. 60-65.
- [10] M.R. Tamadondar, R. Zarghami, K. Boutou, M. Tahmasebpour, N. Mostoufi, "Size of nanoparticle agglomerates in fluidization", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 94, No. 3, 2016, pp. 476-484.
- [11] L. de Martín, J.R. van Ommen, "A model to estimate the size of nanoparticle agglomerates in gas– solid fluidized beds", *Journal of nanoparticle research*, Vol. 15, 2013, pp. 1-9.
- [12] J.N. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Revised third edition, Academic press, (2011).
- [13] H. Krupp, "Particle adhesion, theory and experiment", *Advances Colloid and Interface Science*, Vol. 1, No. 2, 1967, pp. 111-239.
- [14] S. Matsuda, H. Hatano, T. Muramoto, A. Tsutsumi, "Modeling for size reduction of agglomerates in nanoparticle fluidization", *AIChE journal*, Vol. 50, 2004, pp. 2763-2771.
- [15] H.J. Butt, M. Kappl, "Surface and interfacial forces", John Wiley & Sons, 2009.
- [16] G.A. Jeffrey, W. Saenger, "Hydrogen Bonding in Biological Structures", Springer Verlag, Berlin/New York, 1991.
- [17] F. Barbagini, "A Fundamental Study of Particle-Substrate Interactions in Liquids of Low Polarity", Ph.D. Thesis, University of Leuven, Belgium, 2009.
- [18] J.F. Richardson, W.N. Zaki, "Sedimentation and fluidisation: Part I", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, Vol. 32, 1954, pp. 35-53.
- [19] C. Zhu, Q. Yu, R.N. Dave, R. Pfeffer, "Gas fluidization characteristics of nanoparticle agglomerates", *AIChE Journal*, Vol. 51, 2005, pp. 426-439.
- [20] J. Yang, T. Zhou, L. Song, "Agglomerating vibro-fluidization behavior of nano-particles", *Advanced Powder Technology*, Vol. 20, 2009, pp. 158-163.
- [21] W.M. Haynes, ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 96th Edition (Internet Version); CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2016.
- [22] M. Kosmulski, P. Eriksson, C. Brancewicz, J.B. Rosenholm, "Zeta potentials of monodispersed, spherical silica particles in mixed solvents as a function of cesium chloride concentration", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 162, No. 1-3, 2000, pp. 37-48.
- [23] A. Lazaro, G. Quercia, H. Brouwers, "Production and application of a new type of nano-silica in concrete", in *Proceedings of the international conference on building materials*, Finger-Institut fur Baustoffkunde, Weimar, Germany, 2012, pp. 1-6.
- [24] J.R. van Ommen, J.M. Valverde, R. Pfeffer, "Fluidization of nanopowders: a review", *Journal of nanoparticle research*, Vol. 14, 2012, pp. 1-29.
- [25] J.M. Valverde, A. Castellanos, "Fluidization of nanoparticles: a simple equation for estimating the size of agglomerates", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 140, No. 1-3, 2008, pp. 296-304.
- [26] C.H. Nam, R. Pfeffer, R.N. Dave, S. Sundaresan, "Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles", *AIChE Journal*, Vol. 50, No. 8, 2004, pp. 1776-1785.
- [27] D.J. Shaw, "Colloid and Surface Chemistry, 4th Edition, Butterworth-Heinemann", Oxford, England, 1992.
- [28] J.A. Quevedo, R. Pfeffer, "In situ measurements of gas fluidized nanoagglomerates", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, No. 11, 2010, pp. 5263-5269.
- [29] L.F. Hakim, J.L. Portman, M.D. Casper, A.W. Weimer, "Aggregation behavior of nanoparticles in fluidized beds", *Powder Technology*, Vol. 160, No. 3, 2005, pp. 149-160.