

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده عمران و معماری

گروه عمران - هیدرولیک

مطالعه آزمایشگاهی و مدلسازی عددی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی

دانشجو: محسن گلزار

اساتید راهنما:

دکتر سید فضل الله ساغروانی

دکتر مهدی اژدری مقدم

اساتید مشاور:

سرکار خانم دکتر بهناز دهر آزما

دکتر حمید هراتی زاده

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری

آذر ۱۳۹۳



دانشگاه گجرات

مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۱۲

باسمه تعالی

صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

شماره: ۹۳/۱۲
تاریخ: ۹۳، ۱۲، ۲
ویرایش:

بدینوسیله گواهی می شود آقای محسن گلزار دانشجوی دکتری رشته عمران - هیدرولیک به شماره دانشجویی ۸۸۱۸۲۷۵ ورودی سال ۱۳۸۸ در تاریخ ۹۳/۱۱/۸ از رساله خود با عنوان: مطالعه آزمایشگاهی و مدلسازی عددی انتقال نانو ذرات در محیط متخلخل سه بعدی دفاع و با اخذ نمره ۱۸.۴۹ به درجه : **بسیار خوب** ... نائل گردید.

- الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰ ☐ (ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷ ☒
ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵ ☐ (د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد ☐
ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد ☐

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱	دکتر سید فضل الله ساغروانی	استاد راهنما	استادیار	
۲	دکتر مهدی ازدری مقدم	استاد راهنما	دانشیار	
۳	دکتر بهناز دهرآزما	استاد مشاور	دانشیار	
۴	دکتر حمید هراتی زاده	استاد مشاور	دانشیار	
۵	دکتر محمود فغفور مغربی	استاد مدعو خارجی	استاد	
۶	دکتر رامین امینی	استاد مدعو داخلی	استادیار	
۷	دکتر احمد احمدی	استاد مدعو داخلی	دانشیار	
۸	دکتر وحید رضا کلات جاری	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده	دانشیار	

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران:

تاریخ و امضاء:

تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه یاری و لطف خدواند بزرگ و مهربان توانستم این پژوهش را به پایان برسانم وظیفه خود می دانم از زحمات اساتید راهنمای ارجمندم جناب آقایان، دکتر سید فضل الله ساغروانی و دکتر مهدی اژدري مقدم و اساتید مشاور ارجمندم سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما و آقای دکتر حمید هراتی زاده در تمام مراحل انجام این پایان نامه با صبر، حوصله و دقت نظر مرا راهنمایی و بر انجام کار نظارت داشتند، تشکر و قدردانی داشته باشم و بی شک تنها در سایه دانش و تجارب گرانبهای آنان توانستم این اثر را به پایان برسانم.

همچنین مراتب سپاس و امتنان خود را از زحمات بی دریغ اولین معلمان زندگیم، پدر و مادر مهربانم که از ابتدای تحصیل تاکنون همواره یاری گر و پشتیبان من بوده اند، ابراز می دارم. در پایان از تمامی عزیزان که مرا در تمامی مراحل انجام این پژوهش کمک و یاری نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. امید است بتوانم لطف تمامی این عزیزان را جبران بنمایم.

محسن گلزار

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این رساله نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد.

دی ماه ۱۳۹۳

چکیده:

استفاده از نانوذرات آهن به سبب داشتن سطح ویژه بالا، واکنش پذیری بالا و قابلیت انتقال در محیط های متخلخل مورد توجه بسیاری از پژوهش ها در دهه اخیر بوده است. ولیکن از آنجای که نانوذرات آهن در محیط های اشباع به یکدیگر چسبیده و با تشکیل ذرات توده ی بزرگ تر و سنگین تر نشست می کنند، لذا بیشتر مطالعات پژوهشی بر روی پایداری سازی مخلوط نانوذرات با استفاده از اصلاح کننده های سطحی پرداخته اند. در زمینه انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل و

پارامترهای تاثیرگذار بر روی حرکت آنها از قبیل جلوگیری از چسبیدن نانوذرات به سطح دانه های بستر محیط متخلخل، مکانیسم های انتقال، مدلسازی انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل مطالعات کمی صورت پذیرفته است، لذا این عدم آگاهی از مکانیسم انتقال و هیدرولیک حرکت نانوذرات در محیط متخلخل اشباع بسیاری از این تلاش ها در زمینه استفاده از نانوذرات برای پاکسازی مناطق آلوده را منجر به شکست نموده است. در دهه اخیر بیشتر کارهای پژوهشی با کار بر روی مدل های ساده آزمایشگاهی (یک بعدی، یک لوله) و تنها در تعداد اندک دوبعدی (فلوم مستطیلی) به بررسی مکانیسم انتقال نانوذرات در محیط متخلخل اشباع و پارامترهای تاثیرگذار بر آن صورت گرفته است. به نظر می رسد این گونه تخمین ها و آزمایشات نمی توانند به طور صحیح برای پیش بینی روند حرکت نانوذرات در یک محیط طبیعی (۳بعدی) کاربردی داشته باشند. لذا در این پژوهش تحقیق با جزئیات بیشتری از مکانیسم انتقال نانوذرات را در یک مدل فیزیکی با شرایط نزدیک به واقعیت (محیط متخلخل اشباع ۳بعدی) بررسی و با استفاده از داده های کسب شده از فعالیت آزمایشگاهی یک مدل عددی کارآمد برای شبیه سازی انتقال نانوذرات ارائه شد.

در گام اول این پژوهش در آزمایشگاه به بررسی نحوه پایداری سازی مخلوط نانوذرات و تاثیر آن بر روی مکانیسم انتقال نانوذرات در یک محیط متخلخل اشباع، بررسی اثرات غلظت مخلوط نانوذرات و شیب گرادیان هیدرولیکی جریان آب (سرعت جریان آب زیرزمینی) بر روی مکانیسم انتقال آنها در یک محیط متخلخل اشباع یک بعدی، دو بعدی و سه پرداخته شد. سپس با بررسی فرمولهای پخش و معادلات انتقال آلاینده ها در جریان آبهای زیرزمینی به جهت مشخص نمودن معادلات حاکم بر انتقال و سرنوشت نانوذرات در یک محیط متخلخل اشباع با توجه به داده های آزمایشگاهی پرداخته شد. همچنین برای شبیه سازی نحوه انتقال نانوذرات با توجه به شرایط هیدرولیکی جریان آب زیرزمینی به بررسی امکان استفاده از برنامه ها و نرم افزارهای پرداخته شد.

نتایج مطالعات نشان داد که پلی اکریلیک اسید با نسبت وزنی بهینه ۱:۲ (۲ برابر پلی اکریلیک اسید در ۱ برابر اکسید آهن مغناطیسی) در ساخت مخلوط نانوذرات سبب می شود نانوذرات همچنان در

مقیاس نانو باقی مانده و مخلوط ساخته شده دارای پایداری نسبی بالا باشد. افزایش غلظت مخلوط نانوذرات عبوری و همچنین کاهش سرعت جریان عبوری باعث انتقال کمتر نانوذرات اکسید آهن در محیط متخلخل اشباع می گردند. همچنین مدل عددی MT3DMS توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را در شرایط تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلئیدها CFT (حالت خاص مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول) را دارد. این روش شبیه سازی (استفاده از مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول) در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژال مادفلو، تطابق بسیاری خوبی بین نتایج آزمایشگاهی و محاسباتی برای هر سه محیط متخلخل یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی ایجاد نموده است و توانایی خود را در شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل اشباع به نمایش گذاشته است.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
------------	-----------

فصل اول: کلیات

۱-۱- مقدمه.....	۲.....
۱-۲- اهمیت و هدف از انجام پژوهش.....	۳.....

۳-۱- چهارچوب انجام این پژوهش.....۳

فصل دوم: مطالعه ادبیات فنی و پژوهش های گذشته

۱-۲- مقدمه.....۶

۲-۲- اصول انتقال آلاینده ها در محیط های متخلخل اشباع.....۷

۳-۲- فرایندهای انتقال انتقال و معادله های حاکم بر آنها در سامانه ی آب زیرزمینی۷

۱-۳-۲- معادلات انتقال ماده حل شده در حالت یک بعدی با جذب و دفع سطحی.....۱۰

۱-۱-۳-۲- جذب سطحی تعادلی ذرات.....۱۱

۲-۱-۳-۲- فرایندهای جذب و دفع جنبشی ذرات(جذب غیر تعادلی ذرات).....۱۱

۳-۱-۳-۲- فرایند چسبندگی غیرقابل برگشت بر روی سطح دانه های بستر محیط متخلخل.....۱۳

۴-۲- نگاهی به مساله از دیدگاه دانش کلوئید.....۱۴

۱-۴-۲- تعریف مخلوط کلوئیدی.....۱۴

۲-۴-۲- تلاقی دانش کلوئید با دانش نانو.....۱۴

۳-۴-۲- خواص مخلوط های رقیق.....۱۵

۱-۳-۴-۲- نیروهای اینرسی.....۱۵

۲-۳-۴-۲- نیروهای میدانی خارجی.....۱۵

۴-۴-۲- خواص مخلوط های غلیظ.....۱۶

۵-۴-۲- تعیین پتانسیل زتا.....۱۷

۶-۴-۲- پایداری کلوئیدی.....۱۷

۱-۶-۴-۲- منظور از پایداری.....۱۷

۲-۶-۴-۲- پتانسیل بین دو کلوئید.....۱۷

۳-۶-۴-۲- نیروهای جاذبه.....۱۸

۴-۶-۴-۲- مطالعات هاماکر.....۱۸

- ۱۸.....۲-۴-۶-۵-دافعه ی الکترواستاتیک.....
- ۱۹.....۲-۴-۶-۶-پتانسیل کل.....
- ۱۹.....۲-۴-۶-۶-۱-اساس تئوری DLVO.....
- ۱۹.....۲-۴-۶-۶-۲-منحنی تیپیک پتانسیل کل بار و بیشینه ی اولیه.....
- ۲۰.....۲-۴-۶-۷-اثر اندازه ی ذرات در معیار پایداری.....
- ۲۱.....۲-۴-۷-تئوری تحریک و تثبیت کلوئید در آبهای زیرزمینی.....
- ۲۳.....۲-۵-۵-مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی NZVI.....
- ۲۵.....۲-۵-۱-انواع NZVI و شکل های کاربردی آن.....
- ۲۵.....۲-۵-۱-۱-انواع NZVI از نظر روش سنتز.....
- ۲۶.....۲-۵-۱-۲-شکل های کاربردی نانوذرات آهن.....
- ۲۷.....۲-۵-۲-پوشش NZVI (Coating).....
- ۲۷.....۲-۵-۲-۱-اهمیت پوشش ها.....
- ۲۸.....۲-۵-۲-۲-اثر پوشش ها.....
- ۲۸.....۲-۵-۲-۳-چگونگی اثر پوشش های مختلف روی انتقال NZVI.....
- ۲۹.....۲-۵-۳-واکنش با آلاینده ها.....
- ۲۹.....۲-۵-۳-۱-واکنش های NZVI و محصولات آنها.....
- ۲۹.....۲-۵-۳-۲-آلاینده های قابل پاک سازی با NZVI.....
- ۳۰.....۲-۵-۴-عوامل موثر بر انتقال انتقال NZVI.....
- ۳۱.....۲-۵-۴-۱-انباشت (توده ی شدن) و پتانسیل زتا.....
- ۳۲.....۲-۵-۴-۲-اثر پتانسیل زتا روی انباشت.....
- ۳۲.....۲-۵-۴-۳-عوامل موثر در تغییر پتانسیل زتا.....
- ۳۳.....۲-۵-۵-اتفاقاتی که برای ذرات NZVI پس از ورود به زیرزمین روی می دهد.....

- ۳۳.....۶-۲- مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)
- ۳۴.....۶-۲-۱- انواع روش های سنتز کردن نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)
- ۳۶.....۶-۲-۲- واکنش نانوذره اکسید آهن مغناطیسی با آلاینده ها
- ۳۶.....۶-۲-۷- انتقال نانوذرات از دیدگاه دانش کلئید تا دانش نانو
- ۳۷.....۶-۲-۱-۷- پایداری نانوذرات آهن پیش از ورود به محیط متخلخل
- ۳۷.....۶-۲-۱-۱- دانه ای شدن
- ۳۸.....۶-۲-۱-۷-۲- انعقاد (ژله ای شدن)
- ۳۹.....۶-۲-۱-۳- عوامل موثر بر دانه ای شدن و ته نشینی حاصل از آن
- ۳۹.....۶-۲-۸- حرکت نانوذرات آهن در محیط متخلخل
- ۳۹.....۶-۲-۱-۸- کاربرد نظریه فیلتراسیون کلئید کلاسیک در پیش بینی میزان انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل
- ۴۲.....۶-۲-۱-۱-۸-۲- کلیات نظریه
- ۴۵.....۶-۲-۱-۸-۲- معادله ی همبستگی Tufenkji و Elimelech
- ۴۷.....۶-۲-۱-۸-۳- انتقال نانوذرات آهن در غلظت پایین ذرات
- ۴۹.....۶-۲-۱-۸-۴- انتقال نانوذرات آهن در غلظت بالای ذرات
- ۴۹.....۶-۲-۱-۸-۱-۴- عوامل موثر در انتقال نانوذرات آهن در غلظت بالای ذرات
- ۵۱.....۶-۲-۱-۸-۲-۴- اثر سرعت برخورد
- ۵۴.....۶-۲-۱-۸-۳-۴- اثر مقاومت یونی و گونه های کاتیونی
- ۵۴.....۶-۲-۱-۸-۴-۴- اثر اندازه ی جمع کننده
- ۵۶.....۶-۲-۱-۸-۵-۴- اثر نوع اصلاح کننده و خواص لایه ی جذب شده
- ۵۷.....۶-۲-۱-۸-۶-۴- روابط همبستگی جایگزین در غلظت بالای ذرات
- ۵۷.....۶-۲-۱-۸-۶-۴-۱- مباحث مربوط به کاربرد نظریه ی فیلتراسیون در غلظت بالای ذرات

۵۸.....	۲-۸-۱-۴-۶-۲- روابط همبستگی در غلظت بالا
۶۰.....	۲-۸-۱-۴-۶-۳- نحوه ی کاربرد روابط همبستگی در غلظت بالا
۶۰.....	۲-۸-۱-۴-۶-۴- محدودیت های روابط همبستگی در غلظت بالا
۶۱.....	۲-۹-۱- مدل های جریان و انتقال به کار برده شده در مطالعات انتقال NZVI
۶۱.....	۲-۹-۱- مدلسازی حرکت نانوذرات در محیط یک بعدی
۶۴.....	۲-۹-۲- مدلسازی حرکت نانوذرات در محیط دوبعدی
۶۴.....	۲-۹-۲-۱- مدل MODFLOW
۶۵.....	۲-۹-۲-۲- نتایج و بحث مدل سازی de Boer
۶۶.....	۲-۹-۲-۳- مدل SEAWAT

فصل سوم: مواد و روش های انجام آزمایش ها

۷۳.....	۳-۱- مقدمه
۷۳.....	۳-۲- مواد مورد استفاده در پژوهش
۷۳.....	۳-۲-۱- نانوذره اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)
۷۵.....	۳-۲-۲- پلی اکریلیک اسید (PAA)
۷۵.....	۳-۲-۳- سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS)
۷۵.....	۳-۲-۴- هیدروکسیل آمین هیدروکلراید
۷۵.....	۳-۲-۵- سدیم استات
۷۵.....	۳-۲-۶- ارتو فنانترولین ۱ و ۱۰
۷۶.....	۳-۲-۷- رنگ غذای آبی رنگ
۷۶.....	۳-۲-۸- مواد تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل
۷۸.....	۳-۳- برنامه های شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی
۷۹.....	۳-۳-۱- مدل عددی جریان مادفلو (MODFLOW)

- ۸۰ ۲-۳-۳- معرفي مدل عددي انتقال MT3DMS
- ۸۳ ۱-۲-۳-۳- مروري بر معادلات مورد استفاده در مدل عددي MT3DMS
- ۸۳ ۲-۲-۳-۳- مروري بر قابليت مدل عددي MT3DMS در شبیه سازی فرایند جذب سطحی غیرتعادلی
- ۸۳ ۳-۲-۳-۳- ارتباط بین فرمولهای مورد استفاده در کد MT3DMS با تئوری فیلتراسیون کلاسیک
- ۸۴ کلوئیدها CFT
- ۸۵ ۴-۳- تهیه مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)
- ۸۷ ۱-۴-۳- آزمایش نشست
- ۸۸ ۲-۴-۳- آزمایش توزیع سایز ذرات و پتانسیل زتا
- ۸۸ ۵-۳- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل
- ۸۹ ۱-۵-۳- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی
- ۸۹ ۱-۱-۵-۳- نحوه انجام آزمایش ها در آزمایشگاه
- ۹۲ ۲-۱-۵-۳- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی
- ۹۲ ۱-۲-۱-۵-۳- شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی به کمک کد برنامه رایانه ی
- ۹۸ ۲-۲-۱-۵-۳- شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو
- ۹۹ ۱-۲-۲-۱-۵-۳- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)
- ۱۰۰ ۲-۲-۲-۱-۵-۳- تعیین کردن پارامترهای محیط متخلخل و شرایط مرزی
- ۱۰۷ ۳-۲-۲-۱-۵-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددي کمی (MODFLOW 2000)
- ۱۰۷ ۴-۲-۲-۱-۵-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددي کیفی (MT3DMS)
- ۱۱۰ ۲-۵-۳- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی
- ۱۱۰ ۱-۲-۵-۳- نحوه انجام آزمایشات بر روی فلوم پر شده از ذرات شیشه ای

۱۱۰	۳-۵-۲-۱-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه
۱۱۶	۳-۵-۲-۱-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در محیط ویژال مادفلو
۱۱۶	۳-۵-۲-۱-۲-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)
۱۱۶	۳-۵-۲-۱-۲-۲- تعیین شرایط مرزی
۱۲۱	۳-۵-۲-۱-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددی کمی (MODFLOW 2000)
۱۲۱	۳-۵-۲-۱-۴- تنظیمات مربوط به مدل عددی کیفی (MT3DMS)
۱۲۲	۳-۵-۲-۲- نحوه انجام آزمایشات بر روی فلوم پر شده از مصالح سنگدانه شکسته معدنی
۱۲۲	۳-۵-۲-۲-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه
۱۲۵	۳-۵-۲-۲-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در محیط ویژال مادفلو
۱۲۵	۳-۵-۲-۲-۲-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)
۱۲۵	۳-۵-۲-۲-۲-۲- تعیین شرایط مرزی
۱۲۷	۳-۵-۳- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی
۱۲۷	۳-۵-۳-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه
۱۳۰	۳-۵-۳-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در محیط ویژال مادفلو
۱۳۱	۳-۵-۳-۲-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)
۱۳۱	۳-۵-۳-۲-۲- تعیین شرایط مرزی
۱۳۳	۳-۵-۳-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددی کمی (MODFLOW 2000)
۱۳۳	۳-۵-۳-۴- تنظیمات مربوط به مدل عددی کیفی (MT3DMS)

فصل چهارم: نتایج

۱۳۵	۴-۱- مقدمه
۱۳۵	۴-۲- نتایج آزمایش نشست بر روی مخلوط نانوذرات با غلظت های متفاوت
۱۳۸	۴-۳- نتایج آزمایش توزیع سائز ذرات و پتانسیل زتا

- ۴-۴- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی ۱۳۹
- ۴-۴-۱- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بستری متشکل از گوی شیشه ای..... ۱۳۹
- ۴-۴-۱-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بسترگوی شیشه ای..... ۱۴۰
- ۴-۴-۱-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در برنامه رایانه ی تهیه شده در زبان ویژال بیسیک ۱۴۳
- ۴-۴-۱-۳- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو..... ۱۴۹
- ۴-۴-۲- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بستری متشکل ماسه شکسته معدنی..... ۱۵۶
- ۴-۴-۱-۲- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی..... ۱۵۶
- ۴-۴-۲-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو..... ۱۶۰
- ۴-۵- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی ۱۷۱
- ۴-۵-۱- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ذرات شیشه ای ۱۷۱
- ۴-۵-۱-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ذرات شیشه ای ۱۷۱
- ۴-۵-۱-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ذرات شیشه ای در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویژال مادفلو..... ۱۸۱
- ۴-۵-۲- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی..... ۱۹۷

۴-۵-۲-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی.....	۱۹۷
۴-۵-۲-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی در نرم افزار ویژال مادفلو.....	۱۹۹
۴-۶-۱- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی.....	۲۰۶
۴-۶-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی.....	۲۰۶
۴-۶-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی در نرم افزار ویژال مادفلو.....	۲۱۰

فصل پنجم: جمع بندی نتایج و آینده نگری

۵-۱- مقدمه.....	۲۱۸
۵-۲- جمع بندی نتایج.....	۲۱۸
۵-۳- آینده نگری و پیشنهادات.....	۲۲۰
مراجع.....	۲۲۳

فهرست اشکال

عنوان شکل.....	صفحه
----------------	------

فصل دوم: مطالعه ادبیات فنی و پژوهش های گذشته

شکل (۱-۲) تصویر شماتیک از ناحیه ی واسطه در اطراف ذره ی کلئید.....	۱۶
شکل (۲-۲) نمونه ی از منحنی پتانسیل کل برای دو سامانه ی تثبیت شده ی باردار.....	۲۰

شکل (۳-۲) انرژی پتانسیل DLVO به صورت تابعی از فاصله ی جدایی بین یک کلئوئید و جمع کننده
(دانه های خاک)..... ۲۲

شکل (۴-۲) نمودار تغییرات سطح ویژه با قطر نانوذرات آهن..... ۲۴

شکل (۵-۲): تصاویر میکروسکوپ انتقال الکترون (TEM) نانوذرات آهن (منبع: Elliot, Zhang, ۲۰۰۶)..... ۲۶

شکل شماره (۶-۲) منحنی تغییرات انتقال نانوذرات تثبیت شده مبتنی بر تغییر شدت جریان عبوری
از لوله..... ۵۱

شکل (۷-۲): مدل مفهومی انباشت مخلوط های RNIP اصلاح شده با PSS و به دنبال آن بازداشت
خوشه ها ۵۳

شکل (۸-۲) تشکیل شبیه سازی عددی دو بعدی. A, C: چاه های استخراج، B: چاه تزریق، q: جریان
آب زیر زمینی پیش زمینه..... ۶۵

شکل (۹-۲) مسیرهای جریان شبیه سازی شده یا PMPATH. مقطع عرضی با فاکتور ۰/۲۵ به مقیاس
درآمده است..... ۶۶

شکل (۱۰-۲) نمایی از فلووم دوبعدی استفاده شده در پژوهش Kanel و همکاران..... ۶۷

شکل (۱۱-۲) نتایج حاصل از انتقال ردیاب (tracer)، NZVI عریان (Pristine INP) و NZVI پایدار
شده (S-INP) در یک محیط دوبعدی در آزمایش Kanel و همکاران..... ۶۸

شکل (۱۲-۲) نتایج حاصل از مدلسازی انتقال NZVI پایدار شده با اسید پلی اکریلیک (PAA) در یک
محیط دوبعدی در برنامه ی SEAWAT در آزمایش Kanel و همکاران..... ۶۸

شکل (۱۳-۲) شکل شماتیک از مدل دوبعدی Phenrat و همکاران..... ۷۱

فصل سوم: مواد و روش های انجام آزمایش ها

شکل (۱-۳) نمودار توزیع اندازه ذرات نانو اکسید آهن (Fe_3O_4)..... ۷۴

شکل (۲-۳) نتایج آنالیز XRD نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)..... ۷۴

- شکل (۳-۳) منحنی دانه بندی ماسه شکسته معدنی..... ۷۶
- شکل (۴-۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایش در محیط متخلخل یک بعدی..... ۹۰
- شکل (۵-۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی
سرتاسری..... ۱۰۹
- شکل (۶-۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی
متمرکز..... ۱۱۰
- شکل (۷-۳) تصویر شماتیک از سیستم اتاق تاریک برای فیلم برداری از آزمایشات در محیط متخلخل
دوبعدی..... ۱۱۱
- شکل (۸-۳) نمونه تصویر برداشته شده توسط دوربین در آزمایش در محیط متخلخل دو بعدی در
آزمایشگاه..... ۱۱۱
- شکل (۹-۳) محل تهیه منحنی رخنه تجربی در روش پردازش تصویر در دو حالت، تزریق یکنواخت و
خروجی سرتاسری (سمت راست) و تزریق یکنواخت و خروجی متمرکز (سمت چپ)..... ۱۱۳
- شکل (۱۰-۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی
سرتاسری..... ۱۲۰
- شکل (۱۱-۳) تصویر سیستم محیط متخلخل دو بعدی اجرا شده در آزمایشگاه..... ۱۲۰
- شکل (۱۲-۳) محل نمونه گیری در هنگام پر بودن فلوم از ماسه شکسته معدنی..... ۱۲۱
- شکل (۱۳-۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل سه بعدی..... ۱۲۶
- شکل (۱۴-۳) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه..... ۱۲۶
- شکل (۱۵-۳) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه..... ۱۲۷
- شکل (۱۶-۳) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه..... ۱۲۷
- فصل چهارم: نتایج**

شکل (۴-۱) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی خالص و تثبیت شده

با پلی اکریلیک اسید در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۳۴

شکل (۴-۲) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی

اکریلیک اسید در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۳۴

شکل (۴-۳) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی

اکریلیک اسید در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۳۵

شکل (۴-۴) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی خالص و تثبیت شده

با پلی اکریلیک اسید در غلظت ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۳۵

شکل (۴-۵) نمودار توزیع اندازه ذرات نانواکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک

اسید (PAA) (با نسبت وزنی ۲:۱) در مخلوط های با غلظت های ۲۰ (الف)، ۱۰۰ (ب)، ۵۰۰ (ج)،

۷۵۰ (د) میلی گرم بر لیتر..... ۱۳۷

شکل (۴-۶) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با

پلی اکریلیک اسید با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۴۰

شکل (۴-۷) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با

پلی اکریلیک اسید با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۴۰

شکل (۴-۸) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با

پلی اکریلیک اسید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۴۱

شکل (۴-۹) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با

پلی اکریلیک اسید با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر (الف)، غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (ب) و غلظت

۵۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۴۲

شکل (۴-۱۰) نمودار BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش ۱۴۴.....

شکل (۴-۱۱) نمودار BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش ۱۴۴.....

شکل (۴-۱۲) نمودار BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش ۱۴۴.....

شکل (۴-۱۳) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۵۱.....

شکل (۴-۱۴) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۵۱.....

شکل (۴-۱۵) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)، ۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۵۳.....

شکل (۴-۱۶) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ۱۵۶.....

شکل (۴-۱۷) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر ۱۵۷.....

شکل (۴-۱۸) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با

پلی اکریلیک اسید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر..... ۱۵۷

شکل (۴-۱۹) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن

تثبیت شده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)،

۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۶۶

شکل (۴-۲۰) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن

تثبیت شده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)،

۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۶۷

شکل (۴-۲۱) خروجی نرم افزار ویژال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن

تثبیت شده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ (الف)، ۰/۳۷۵ (ب)،

۰/۶۲۵ (ج) به همراه منحنی رخنه تجربی ۱۶۸

شکل (۴-۲۲) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۷۰

شکل (۴-۲۳) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق مخلوط نانوذرات در حالت

خروجی سرتاسری..... ۱۷۱

شکل (۴-۲۴) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی

متمرکز..... ۱۷۲

شکل (۴-۲۵) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق مخلوط نانوذرات در حالت

خروجی متمرکز ۱۷۳

شکل (۴-۲۶) نمودارهای معادلات تصحیح غلظت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب (الف) و مخلوط

نانوذرات (ب) در حالت خروجی سرتاسری و آزمایش محلول ردیاب (پ) و مخلوط نانوذرات (ج) در

حالت خروجی متمرکز ۱۷۴

شکل (۴-۲۷) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۷ min)..... ۱۸۵

شکل (۴-۲۸) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۱۴min)..... ۱۸۵

شکل (۴-۲۹) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۲۱min)..... ۱۸۸

شکل (۴-۳۰) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۲۸min)..... ۱۸۶

شکل (۴-۳۱) نتایج خروجی نرم افزار ویتال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه

های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۸۷

شکل (۴-۳۲) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی

سرتاسری در زمان (T=۸ min)..... ۱۸۷

شکل (۴-۳۳) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی

سرتاسری در زمان (T=۱۶ min)..... ۱۸۸

شکل (۴-۳۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی

سرتاسری در زمان (T=۲۴ min)..... ۱۸۸

شکل (۴-۳۵) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در حالت خروجی

سرتاسری در زمان (T=۳۰ min)..... ۱۸۹

شکل (۴-۳۶) نتایج خروجی نرم افزار ویتال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه

های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات ردیاب در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۸۹

شکل (۳۷-۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۵ min)..... ۱۹۰

شکل (۳۸-۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۱۰ min)..... ۱۹۰

شکل (۳۹-۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۱۵ min)..... ۱۹۱

شکل (۴۰-۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۲۰ min)..... ۱۹۱

شکل (۴۱-۴) نتایج خروجی نرم افزار ویزال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه

های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در حالت خروجی

متمرکز.....

۱۹۲

شکل (۴۲-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۵ min)..... ۱۹۲

شکل (۴۳-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۱۰ min)..... ۱۹۳

شکل (۴۴-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۱۵ min)..... ۱۹۳

شکل (۴۵-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویزال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۲۰ min)..... ۱۹۴

شکل (۴-۴۶) نتایج خروجی نرم افزار ویتال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات ردیاب در حالت خروجی متمرکز..... ۱۹۴

شکل (۴-۴۷) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب..... ۱۹۶

شکل (۴-۴۸) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات ۱۹۶

شکل (۴-۴۹) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در زمان (T=۵ min)..... ۲۰۰

شکل (۴-۵۰) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در زمان (T=۹ min)..... ۲۰۰

شکل (۴-۵۱) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویتال مادفلو در زمان (min) (T=۱۵)..... ۲۰۱

شکل (۴-۵۲) نتایج خروجی نرم افزار ویتال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب..... ۲۰۱

شکل (۴-۵۳) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در زمان (T=۶ min)..... ۰۲
شکل (۴-۵۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویتال مادفلو در زمان (min) (T=۱۲)..... ۲۰۲

شکل (۴-۵۵) نتایج خروجی نرم افزار ویتال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات..... ۲۰۳

شکل (۴-۵۶) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب در لایه بالایی..... ۲۰۵

شکل (۴-۵۷) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب در لایه میانی..... ۲۰۵

شکل (۴-۵۸) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب

در لایه زیرین..... ۲۰۶

شکل (۴-۵۹) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط

نانوذرات در لایه بالایی..... ۲۰۶

شکل (۴-۶۰) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط

نانوذرات در لایه میانی..... ۲۰۷

شکل (۴-۶۱) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط

نانوذرات در لایه زیرین..... ۲۰۷

شکل (۴-۶۲) منحنی خطوط تراز هیدرولیکی در مدل شبیه سازی شده از آزمایش در نرم افزار ویژال

مادفلو... ۲۰۹

شکل (۴-۶۳) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (T=۱۵ min). ۲۰۹

شکل (۴-۶۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (min

T=۳۰... ۲۰۹

شکل (۴-۶۵) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (min

T=۴۵.... ۲۱۰

شکل (۴-۶۶) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای

چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه بالایی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط

سه بعدی..... ۲۱۰

شکل (۴-۶۷) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای

چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه میانی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط

سه بعدی..... ۲۱۱

شکل (۴-۶۸) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه پایینی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط سه بعدی.....	۲۱۱
شکل (۴-۶۹) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (T=۱۵ min).....	۲۱۲
شکل (۴-۷۰) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (T=۳۰ min).....	۲۱۲
شکل (۴-۷۱) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژال مادفلو در زمان (T=۴۵ min).....	۲۱۲
شکل (۴-۷۲) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه بالایی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی.....	۲۱۳
شکل (۴-۷۳) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه میانی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی.....	۲۱۳
شکل (۴-۷۴) نتایج خروجی نرم افزار ویژال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ در لایه پایینی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی.....	۲۱۴

فهرست جداول

عنوان جدول.....	صفحه.....
-----------------	-----------

فصل دوم: مطالعه ادبیات فنی و پژوهش های گذشته

جدول (۱-۲) آلاینده های زیست محیطی معمولی که می توانند توسط ذرات نانوذرات آهن دچار دگرگونی گردند. (منبع: Zhang, ۲۰۰۳)..... ۳۰

جدول (۲-۲) برخی از پژوهش صورت گرفته با برای حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی..... ۳۶

جدول (۴-۲): تعریف پارامترهای دخیل در معادله ی همبستگی Tufenkji و Elimelech ۴۴

جدول (۵-۲): تعریف پارامترهای موجود در معادلات (۲-۳۸) تا (۲-۴۰)..... ۵۹

فصل سوم: مواد و روش های انجام آزمایش ها

جدول (۱-۳) مشخصات آزمایشات انجام شده در محیط متخلخل یک بعدی..... ۹۱

جدول (۲-۳) پارامترهای کاربردی در شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای..... ۹۷

جدول (۳-۳) مشخصات داده های مورد استفاده در شبیه سازی انتقال نانوذرات به کمک نرم افزار ویژال مادفلو..... ۱۰۵

جدول (۴-۳) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل دوبعدی پر شده از شیشه شکسته خرد شده ...

۱۱۴

جدول (۵-۳) میزان دبی چاه ها در مدل شبیه سازی شده در نرم افزار ویژال مادفلو..... ۱۱۶

جدول (۶-۳) مقادیر ضرایب پراکندگی طولی و چسبندگی محاسبه شده برای شبیه سازی انتقال تحت شرایط متفاوت..... ۱۱۸

جدول (۷-۳) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل دوبعدی پر شده از ذرات شیشه ای ... ۱۲۳

جدول (۸-۳) میزان دبی چاه تزریق در مدل ایجاد شده در نرم افزار ویژال مادفلو برای محیط متخلخل..... ۱۲۴

جدول (۹-۳) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل سه بعدی ۳ پر شده از ماسه شکسته

معدنی ... ۱۲۸

جدول (۳-۱۰) مشخصات چاه ها در مدل شبیه سازی شده سه بعدی در نرم افزار ویژال
مادفلو..... ۱۳۰

فصل چهارم: نتایج

جدول (۴-۱) مقدار قطر متوسط ذرات نانو اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده و پتانسیل زتا
(ژ) نانوسیال..... ۱۳۶

جدول (۴-۲) مقادیر داده های کاربردی در شبیه سازی انتقال نانوذرات برای هر آزمایش..... ۱۴۲

جدول (۴-۳) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی متفاوت..... ۱۴۹

جدول (۴-۴) محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب
پراکندگی متفاوت..... ۱۵۰

جدول (۴-۵) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی متفاوت برای آزمایش تزریق
مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری..... ۱۶۰

جدول (۴-۶) محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب
پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در
ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری..... ۱۶۱

جدول (۴-۷) مقدار خطای مربعات محاسبه شده برای هر یک از آزمایش ها برای تعیین ضرایب
پراکندگی طولی..... ۱۶۲

جدول (۴-۸) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق
مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری..... ۱۶۲

جدول (۴-۹) محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب
چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع
تزریق ۵ سانتیمتری..... ۱۶۴

جدول (۴-۱۰) مقدار خطای مربعات محاسبه شده برای هریک از آزمایش ها برای ضرایب چسبندگی

متفاوت..... ۱۶۵

جدول (۴-۱۱) مشخصات اطلاعات برداشت شده برای معادله تصحیح غلظت در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۷۳

جدول (۴-۱۲) مشخصات اطلاعات برداشت شده برای معادله تصحیح غلظت در حالت خروجی

متمرکز..... ۱۷۴

جدول (۴-۱۳) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه

مشاهداتی از پیش تعیین شده در آزمایش برای آزمایش تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۷۵

جدول (۴-۱۴) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه

مشاهداتی از پیش تعیین شده در آزمایش برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۷۶

جدول (۴-۱۵) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه

مشاهداتی از پیش تعیین شده در آزمایش برای آزمایش تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی

متمرکز..... ۱۷۷

جدول (۴-۱۶) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه

مشاهداتی از پیش تعیین شده در آزمایش برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی

متمرکز..... ۱۷۸

جدول (۴-۱۷) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش

تزریق محلول ردیاب برای چاه مشاهداتی شماره یک در حالت خروجی

سرتاسری..... ۱۸۰

جدول (۴-۱۸) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای چاه مشاهداتی شماره دو در حالت خروجی سرتاسری..... ۱۸۱

جدول (۴-۱۹) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای چاه مشاهداتی شماره سه در حالت خروجی سرتاسری..... ۱۸۲

جدول (۴-۲۰) مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی سرتاسری..... ۱۸۳

جدول (۴-۲۱) خلاصه مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی متمرکز..... ۱۸۴

جدول (۴-۲۲) خلاصه مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی سرتاسری..... ۱۸۴

جدول (۴-۲۳) خلاصه مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی متمرکز..... ۱۸۴

جدول (۴-۲۴) مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی..... ۱۹۸

جدول (۴-۲۵) مجموع محاسبات مقدار خطای مربعات برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای

ضرایب چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی....۱۹۵

فصل اول:

کلیات

بحران کمبود آب یکی از چالش برانگیزترین بحران های قرن حاضر می باشد. در نیم قرن اخیر صنعتی شدن و گسترش شهرها سبب آلوده شدن منابع آب زیرزمینی در بسیاری از مناطق شده است. از سوی دیگر جریان آب های زیرزمینی سبب انتقال آلودگی از یک منطقه به سایر مناطق و در نتیجه آلوده شدن بیشتر منابع آبهای زیرزمینی می شوند. امروزه از روش های متفاوتی برای پالایش و پاکسازی آب های زیرزمینی استفاده می شود که در مواردی علیرغم سرمایه گذاری زیاد بازدهی قابل توجه ای ندارند. یکی از روش های که در ده های اخیر بر روی آن تمرکز بسیار صورت گرفته، استفاده از ذرات فلزی همانند ذرات آهن و وارد کردن آن توسط چاه های تزریق به مناطق آلوده است. واکنش این ذرات با مواد آلاینده آب سبب حذف بعضی از آلودگی آب های زیرزمینی می شود. استفاده از ذرات در ابعاد نانو بجای ذرات بزرگتر آهن در سالهای اخیر مورد اقبال تحقیق قرار گرفته است ولی عدم آگاهی و شناخت صحیح ساختارهای پیچیده ذرات نانو که سبب واکنش پذیری بالای آنها و لخته شدن آنها می شود از یک سو و عدم آگاهی کافی از مکانیسم انتقال و هیدرولیک حرکت نانوذرات در محیط های متخلخل اشباع باعث عدم استفاده از این فناوری بصورت گسترده در عمل شده است.

در سالهای اخیر نتایج چندین فعالیت پژوهشی بر روی مدل های ساده آزمایشگاهی (یک بعدی یا لوله ای) و در موارد اندکی دوبعدی یا فلووم مستطیلی که در آنها به بررسی مکانیسم انتقال نانوذرات در محیط متخلخل اشباع و پارامترهای تاثیرگذار بر آن پرداخته شده است منتشر گردیده است ولی به نظر می رسد این یافته ها نمی توانند به طور صحیح برای پیش بینی روند حرکت نانوذرات در یک محیط طبیعی (۳بعدی) کاربردی داشته باشند، لذا در این پژوهش سعی شد جزئیات بیشتری از مکانیسم انتقال نانوذرات در یک مدل فیزیکی با شرایطی نزدیک به واقعیت (محیط متخلخل اشباع ۳بعدی) بررسی و با استفاده از داده های کسب شده از فعالیت آزمایشگاهی یک مدل عددی کارآمد برای شبیه سازی انتقال نانوذرات ارائه شود.

۲-۱- اهمیت و هدف از انجام پژوهش

در حال حاضر دو رویکرد اصلی در زمینه رفع آلودگی در محیط زیست وجود دارد. اولین رویکرد، کنترل منبع آلودگی و کاهش یا حذف تولید مواد زائد صنعتی، بخارات و دوده‌های شیمیایی زیان آور می باشد و رویکرد دوم عبارت است از رفع آلودگیهایی که در محیط زیست انباشته می شوند. فناوری نانو تاکنون راه حل های زیادی را برای این مباحث ارائه کرده است، که به ویژه برای مواد سمی و تجزیه ناپذیری که به روش های معمولی برطرف نمی شوند کارایی دارند. همانطور که در قبل اشاره گردید یکی از روش های که در سالهای اخیر برای برطرف کردن آلودگی آبهای زیرزمینی بر روی آن بسیار تمرکز گردیده، استفاده از نانوذرات فلزی همانند نانوذرات آهن، روی و ترکیبات دوفلزی آنها می باشد، لذا هدف اصلی انجام این پژوهش، ایجاد زمینه عملی برای استفاده از فناوری نانو در پاکسازی و پالایش آبهای زیرزمینی می باشد.

۱-۳- ساختار انجام این پژوهش

در گام اول این پژوهش نحوه انتقال نانوذرات مشخص گردید، منظور از نحوه انتقال نانوذرات پاسخ به این سوال است که آیا نانوذرات بصورت ذرات معلق در جریان آب زیرزمینی انتقال می یابند و یا مشابه مواد محلول در آب منتقل می شوند. گام دوم بعد از مشخص شدن نحوه انتقال نانوذرات در محیط متخلخل مشخص نمودن پارامترهای موثر و نحوه تاثیرگذار بودن آنها بر روی مکانیسم انتقال نانوذرات در محیط متخلخل می باشد. به طور خلاصه این تحقیق بر روی موارد زیر (که بر طرف کننده پیش نیازهای هدف اصلی این پژوهش است) متمرکز شده است:

۱- بررسی نحوه پایداری سازی مخلوط نانوذرات و تاثیر آن بر روی مکانیسم انتقال نانوذرات در یک محیط متخلخل اشباع

۲- بررسی اثر غلظت مخلوط نانوذرات بر روی مکانیسم انتقال آنها در یک محیط متخلخل اشباع

۳- بررسی اثر پارامترهای هیدرولیکی جریان آب (سرعت جریان آب زیرزمینی) بر روی مکانیسم انتقال نانوذرات در یک محیط متخلخل اشباع

۴- بررسی امکان استفاده از فرمولهای پخش و معادلات انتقال آلاینده ها در جریان آبهای زیرزمینی برای مشخص کردن نحوه انتقال و سرنوشت نانوذرات در یک محیط متخلخل اشباع

۵- بررسی معادلات ارائه شده در پژوهش های قبلی برای محیط های یک بعدی، دوبعدی و داشتن قابلیت بسط برای یک محیط متخلخل اشباع

۶- بررسی امکان استفاده از برنامه ها و نرم افزارهای موجود جهت تعیین نحوه انتقال و سرنوشت نانوذرات با توجه به شرایط هیدرولیکی جریان آب و نوع ذرات تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل اشباع

لذا به منظور رسیدن به پاسخ مناسب برای هر یک موارد ذکر در بالا، بعد از بررسی مطالعات و پژوهش های صورت گرفته قبلی، آزمایشاتی با بررسی انواع روش های پایداری سازی مخلوط نانوذرات شروع گردید. سپس با داشتن مخلوطی از نانوذرات با پایداری نسبی مناسب و عدم نشست آنی، به انجام آزمایش های انتقال و بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر آن در هر یک از مدل های محیط متخلخل یک بعدی (ستون آزمایش)، دوبعدی (یک فلوم مستطیلی شکل) و سه بعدی (یک مخزن) پرداخته شد. همزمان با انجام آزمایش ها در هر یک از مدل های یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی به بررسی نحوه شبیه سازی انتقال نانوذرات پرداخته شد. آزمایش های مورد نیاز برای هر بخش به تعداد و به تکرار کافی به جهت داشتن دقت لازم برای بررسی مکانیسم انتقال و پارامترهای تاثیرگذار صورت گرفت. مبتنی بر کارهای صورت گرفته در این پژوهش در فصل دوم به مطالعه ادبیات فنی مورد نیاز و به بررسی پژوهش های گذشته به همراه تحلیل آنها و تفاوت شان با پژوهش حاضر بیان شده است. در ادامه در فصل سوم مواد مورد استفاده در آزمایش ها، روش های انجام آزمایش ها و نحوه شبیه سازی هر یک از آزمایش ها به تفصیل بیان شده است. در فصل چهارم نتایج آزمایش های انجام شده به همراه تحلیل آنها بیان شده است. در انتهای در فصل پنجم جمع بندی نتایج و همچنین زمینه پژوهش های آینده درباره این موضوع ارائه شده است.

فصل دوم:

مطالعه ادبیات فنی

و

پژوهش های گذشته

از آن جا که فناوری نانو یک دانش بین رشته ای و جدید می باشد و در علوم دیگر ریشه دوانده است، لازم است که برای فهم برخی از مفاهیم به مطالعه در سایر علوم پرداخت. انتقال نانوذرات آهن نیز از این بحث مستثنا نبوده و بایستی ریشه های برخی از مفاهیم آن را در علومی همچون هیدرولیک آبهای زیرزمینی، مکانیسم های انتقال آلودگی، دانش کلئید، محیط زیست، مهندسی شیمی و گرایش های مختلف فیزیک و نظایر آنها جستجو نمود. بدین منظور در ابتدای این فصل به نحوه انتشار و انتقال آلودگی ها و ذرات کلئیدی در محیط های متخلخل و تئوری های جذب سطحی ذرات به دانه های بستر محیط متخلخل پرداخته شده است. در ادامه به دانش کلئید، که مهم ترین موارد فوق است، رجوع شده و تعریف مفاهیم اصلی ادبیات نانوذرات از این دریچه ارائه شده است. پس از آشنایی با ادبیات و مفاهیم فنی اولیه به بررسی پژوهش های قبلی پرداخته شده است. در خصوص پژوهش های قبلی، به سبب آن که نانوذرات آهن در محیط های اشباع به یکدیگر چسبیده و با تشکیل ذرات توده ی بزرگ تر و سنگین تر شده و نشست می کنند، تمرکز اصلی بر روی نحوه پایداری سازی مخلوط نانوذرات با استفاده از اصلاح کننده های سطحی می باشند. اصلاح کننده های سطحی علاوه بر پایداری سازی مخلوط، بر روی میزان واکنش و سرعت واکنش نیز تاثیر گذاشته و به نوبه خود زمینه تحقیقاتی زیادی را نیز فراهم نموده اند (به عنوان مثال: Saleh و همکاران، ۲۰۰۷، Kanel و همکاران، ۲۰۰۷ و Cirtiu و همکاران، ۲۰۱۱، He و همکاران، ۲۰۰۹). در زمینه انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل و پارامترهای تاثیرگذار بر روی حرکت آنها از قبیل جلوگیری از چسبیدن نانوذرات به سطح دانه های بستر محیط متخلخل، مکانیسم های انتقال، مدلسازی انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل مطالعات کمی صورت پذیرفته است که در این فصل به آنها اشاره خواهد شد. همچنین شایان ذکر است که بیشتر مطالعات صورت گرفته بر روی پایداری سازی و انتقال مخلوط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط متخلخل بوده و در موارد اندکی نیز از نانوذره اکسید آهن مغناطیسی، که موضوع اصلی این پژوهش می باشد، استفاده شده است (Ben-Moshe و همکاران، ۲۰۱۰). لذا در ابتدا تحقیقات

صورت گرفته بر روی نانواهن صفر ظرفیتی و عوامل موثر بر پایدار سازی مخلوط آن شرح داده شده است و پس از آن به بررسی مطالعات صورت گرفته بر روی نانوذره اکسید آهن مغناطیسی که ماده اصلی این پژوهش می باشد پرداخت شده است. در انتهای فصل نیز به بیان مدل های ارائه شده در خصوص انتقال نانوذرات در محیط متخلخل پرداخته شده است.

۲-۲- اصول انتقال آلاینده ها در محیط های متخلخل اشباع

اضافه شدن هر ماده شیمیایی به آب به نحوی که مصرف آن سلامت مصرف کننده را به خطر اندازد یک آلاینده محسوب می شود. لذا به منظور کنترل ورود آلاینده ها به آبخوان ها، شناختن منابع آلودگی، مواد آلاینده و فرآیندهای انتقال و پخش آنها در محیط های متخلخل ضروری است. مواد آلاینده را بر اساس نحوه انتقال آنها در محیط، می توان به دو گروه آلاینده های مایع امتزاج پذیر و امتزاج ناپذیر تقسیم نمود.

آلاینده های مایع 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 آلاینده ها ورود آب شور دریاها به درون محیطهای متخلخل است. آلاینده های مایع امتزاج ناپذیر که به اختصار آنها را با *NPLs* نشان می دهند، در آب حل و یا با آن مخلوط نمی شوند، از اینرو به صورت یک فاز مایع مجزا در محیط دیده می شوند. نفت شناور بر روی سطح آب زیرزمینی یک مثال از این نوع آلاینده ها محسوب می شوند (محمودیان شوشتری، ۱۳۸۹).

۲-۳- فرآیندهای انتقال و معادله های حاکم بر آنها در سامانه ی آب زیرزمینی

به طور کلی آلاینده ها توسط دو پدیده مجزا در آب زیرزمینی انتقال پیدا می کنند، اولین عامل انتقال آلاینده، انتقال آن توسط جریان آب زیرزمینی است که به فرآیند انتقال (همرفت)^۱ مشهور است. مقدار آلاینده ای که از این طریق منتقل می شود، تابعی از تمرکز آن در آب زیرزمینی و سرعت آب زیرزمینی است. برای بسیاری از مسائل انتقال آلاینده ها در مقیاس عملی، جمله ی همرفت بر سایر جملات حاکم

1 - Advection

است. در جریان های یک بعدی، سرعت تراوش برابر است با حاصلضرب سرعت داریسی (یا دبی ویژه، مقدار آب جریان یافته در واحد سطح مقطع) در عکس ضریب تخلخل مؤثر^۲(ϵ) (تخلخل مؤثر، تخلخلی است که در آن، جریان بتواند عبور کند)

$$v_x = \frac{K}{\epsilon} \frac{dh}{dl} \quad (1-2)$$

که در آن K هدایت هیدرولیکی، v_x سرعت سیال منفذی (تراوش) و $\frac{dh}{dl}$ گرادیان هیدرولیکی است. در یک انتقال جرم یک بعدی در اثر فرایند انتقال، مقدار شار جرم انتقالی $F_{dis,x}$ برابر است با حاصلضرب مقدار آب جریان یافته و غلظت آلاینده محلول:

$$F_{dis,x} = v_x \epsilon C \quad (2-2)$$

دومین عامل انتقال آلاینده به فرآیند پراکندگی هیدرودینامیکی^۳ و به اختصار پراکندگی یا پخش مشهور است. فرآیند پراکندگی در محیط متخلخل از مجموع دو پراکندگی مکانیکی و پخشیدگی مولکولی^۴ تشکیل شده است. پراکندگی ناشی از پراکندگی مکانیکی، نتیجه ای از انحراف های سرعت واقعی از سرعت متوسط آب زیرزمینی می باشد و پراکندگی ناشی از پخشیدگی مولکولی ناشی از گرادیان های غلظت ایجاد شده می باشد. عموماً پخشیدگی مولکولی در مقایسه با اثرات پراکندگی مکانیکی در درجه دوم اهمیت قرار داشته و قابل چشم پوشی است و تنها زمانی دارای اهمیت می شود که سرعت آب زیرزمینی بسیار پایین می باشد. به مجموع پراکندگی مکانیکی و پخشیدگی مولکولی در اصطلاح پراکندگی هیدرودینامیکی و یا به اختصار پراکندگی (پخش)^۵ گفته می شود. براساس قانون فیک^۶ شار پخشیدگی در حالت پایدار با گرادیان غلظت رابطه ی خطی دارد (Bear و همکاران، ۲۰۰۶)

$$F_{dif,x} = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (3-2)$$

2 - Effective Porosity

3 - Hydrodynamic Dispersion

4 - Molecular Diffusion

5 - Dispersion

6 - Adolf Fick

که در آن $F_{dif,x}$: شار جرم آلاینده در واحد سطح در واحد زمان، D : ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی

بر حسب مربع واحد طول بر زمان، C : غلظت آلاینده و $\frac{dC}{dx}$ گرادیان غلظت آلاینده

همانطور که گفته شد انتقال آلاینده‌ها به دو دلیل پخش و انتقال رخ می‌دهد که در امتداد دلخواه i ، می‌توان توسط روابط زیر بیان شود:

$$Advection\ Transport = v_i \varepsilon C dA$$

$$Dispersive\ Transport = \varepsilon D_i \frac{\partial C}{\partial i} dA$$

که در آن dA سطح مقطع المان و i امتداد عمود بر سطح مقطع است. کل جرم آلاینده انتقال یافته بر واحد سطح مقطع در واحد زمان در امتداد i با F_i نشان داده می‌شود:

$$F_i = v_i \varepsilon C - \varepsilon D_i \frac{\partial C}{\partial i} \quad (۴-۲)$$

علامت منفی مبین این حقیقت است که شار ناشی از پخش از محل با تمرکز بیشتر به محل با تمرکز کمتر می‌باشد. بنابراین کل مقدار آلاینده وارد شده به المان دیفرانسیلی برابر خواهد بود با:

$$F_x dz dy + F_y dz dx + F_z dx dy \quad (۵-۲)$$

و کل مقدار آلاینده‌ای که از المان خارج می‌شود برابر است با:

$$\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) dz dy + \left(F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy \right) dz dx + \left(F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz \right) dx dy \quad (۶-۲)$$

تفاوت بین مقدار آلاینده وارد شده و خارج شده به صورت زیر می‌باشد:

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (۷-۲)$$

از طرفی نرخ تغییرات جرم در المان برابر است با:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} dx dy dz \quad (۸-۲)$$

و بر اساس قانون بقای جرم، مقدار نرخ تغییرات جرم در المان باید برابر باشد با اختلاف جرم ورودی و خروجی المان یعنی:

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = -n_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9-2)$$

در صورت جایگزینی معادله (۴-۲) در معادله (۹-۲) داریم:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] - \left[\frac{\partial}{\partial x} (v_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10-2)$$

معادله (۱۰-۲) معادله انتقال سه بعدی جرم برای یک محیط متخلخل همگن، ایزوتروپیک و اشباع می باشد، که در صورت حضور چاه و یا چشمه برای بار آلودگی R_c ، به فرم زیر تبدیل می گردد:

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] - \left[\frac{\partial}{\partial x} (v_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) \right] + R_c = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (11-2)$$

که در معادله فوق: C غلظت مواد محلول، R_c چشمه یا چاه برای بار آلودگی، D_i ضرایب پخش و v_i مؤلفه های سرعت می باشند (Burnett و Frind، ۱۹۸۷).

۲-۳-۱- معادلات انتقال ماده حل شده در حالت یک بعدی با جذب و دفع سطحی

معادله (۱۱-۲) در حالت یک بعدی با فرض جریان یک بعدی و جذب و دفع سطحی به فرم زیر تبدیل می گردد:

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - G = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (12-2)$$

در معادله فوق G یک جمله تولید- مصرف است و نشان دهنده ی نرخ تغییرات ماده حل شونده می باشد که از محلول برداشته یا به آن اضافه می شود.

$$G = \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (13-2)$$

در این معادله S : غلظت ماده حل شونده در فاز جامد $[M/M]$ ، ρ_b : جرم مخصوص ظاهری محیط متخلخل خشک $[M/L^3]$ ، ε : نسبت تخلخل موثر محیط متخلخل (که عموماً کوچک تر از تخلخل کلی محیط متخلخل است).

با جایگذاری معادله (۲-۱۳) در معادله (۲-۱۲) خواهیم داشت:

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (2-14)$$

این معادله انتقال ماده حل شده در حالت یک بعدی با جریان یک بعدی دارای جذب و دفع سطحی را محاسبه می نماید. از معادله فوق نیز برای مشخص نمودن تغییرات زمانی و مکانی کلوئیدها (میکرو ارگانیسم ها) در یک محیط متخلخل همگن و یک بعدی سنگدانه ی نیز استفاده می شود. همانطور که مشاهده می شود در معادله فوق تنها دو فرآیند انتقال و پخشیدگی در نظر گرفته شده است. در محیط های متخلخل سنگدانه ی، کلوئیدها (و میکرو ارگانیسم ها) از فاز مایع مخلوط به دلیل جذب شدن به سطح ذرات بستر و فیلتراسیون فیزیکی-شیمیایی حذف می گردند. فیلتراسیون فیزیکی-شیمیایی ممکن است به صورت فرآیندی برگشت پذیر یا غیرقابل برگشت پذیر در نظر گرفته شوند. هنگامی که یک مکانسیم جذب به جهت در نظر گرفتن فرآیند حذف کلوئیدها (و میکرو ارگانیسم ها) از فاز مایع مخلوط مورد استفاده قرار می گیرد. معادله انتقال مورد استفاده به فرم معادله (۲-۱۴) می باشد که برای یک محیط متخلخل سنگدانه ی همگن یک بعدی صادق می باشد و می تواند سرنوشت و میزان انتقال کلوئیدها را مشخص نماید (Schijven و Hassanizadeh، ۲۰۰۰).

۲-۳-۱-۱- جذب سطحی تعادلی ذرات

ایزوترم های جذب سطحی خطی^۷، لانگمویر^۸ و فروندلیخ^۹ برای توصیف جذب سطحی متعادل ذرات (کلوئیدها و میکروارگانیسم ها) به سطح ذرات بستر محیط متخلخل مورد استفاده قرار می گیرند. در حالت جذب سطحی متعادل فرضیات زیر در نظر گرفته می شوند:

- ۱) فرآیندهای شیمیایی و رسیدن آنها به حال تعادل در مقایسه با نرخ جریان، سریعاً اتفاق می افتد.
- ۲) تحت شرایط ایزوترمال (دمای ثابت)، غلظت ماده ی حل شده در محلول فقط تابع غلظت ماده ی حل شونده در فاز جامد (S) است.

7 - Linear adsorption isotherm

8 - Langmuir adsorption isotherm

9 - Freundlich adsorption isotherm

در حالت می توان نوشت:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (15-2)$$

با جایگذاری رابطه (15-2) در رابطه (13-2) خواهیم داشت:

$$G = \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (16-2)$$

و در نهایت با ترکیب معادلات (16-2) و (14-2) رابطه ی زیر به دست می آید:

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \left(1 + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial C}\right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (17-2)$$

برای مثال، در حالت استفاده از ایزوترم سطحی خطی، غلظت ذرات جذب بر روی سطح دانه های بستر محیط متخلخل به صورت خطی وابسته به غلظت ذرات در فاز مایع می باشد (لذا می توان نوشت: $S = K_{eq}C$). در این حالت معادله (17-2) را به صورت زیر تغییر خواهد نمود:

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = R \frac{\partial C}{\partial t}, \quad R = 1 + \frac{\rho_b K_{eq}}{\varepsilon} \quad (18-2)$$

که در آن مقدار R عامل کندسازی (دیرآیی) یا تاخیر^{۱۰} نامیده می شود (Cherry و Gillham، ۱۹۸۲).

۲-۱-۳-۲- فرآیندهای جذب و دفع جنبشی ذرات^{۱۱} (جذب غیر تعادلی ذرات)

همانطور که می دانیم یک فرآیند جذب سطحی متعادل در یک سامانه انتقال کلوئیدها (و میکرو ارگانیسم ها) در بستر محیط متخلخل سنگی به صورت آنی و فوری کسب نمی شود. از این رو حذف ذرات از فاز مایع توسط مکانیسم های جنبشی که از دو گام عملی تشکیل شده اند کنترل می گردد. در گام اول کلوئیدها (و میکرو ارگانیسم ها) از حجم سیال به سطح دانه های بستر منتقل شده (انتقال جرم) و در گام دوم ذرات به سطح دانه های بستر به سبب بر هم کنش (فعل و انفعالات) فیزیکی- شیمیایی می چسبند. جدا شدن ذرات از سطح دانه های بستر نیز همچنین ممکن است توسط

10 - Retardation factor

11 - Kinetic Attachment and Detachment Processes

فرآیندهای جنبشی مرتبه ی اول^{۱۲} کنترل شود. در این مکانیسم نرخ کلی تغییرات غلظت ذرات چسبیده به سطح دانه های بستر می تواند توسط رابطه زیر تعیین گردد:

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial C} = K_{att} C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} K_{det} S \quad (19-2)$$

که در آن K_{att} و K_{det} ضریب نرخ چسبندگی و جداسازی ذرات کلوئیدی (میکرو ارگانیسم ها) از سطح بستر ذرات محیط متخلخل می باشند (Tufenkji, 2007).

۲-۳-۱-۳- فرآیند چسبندگی غیرقابل برگشت بر روی سطح دانه های بستر محیط متخلخل

تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئید^{۱۳} (CFT) در ابتدا توسط Yao و همکاران در سال ۱۹۷۱ پیشنهاد گردید. تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئید، دیدگاه ی است که در بیشتر مطالعات آزمایشگاهی بر روی انتقال، سرنوشت و باقی ماندن ذرات کلوئیدی (و میکرو ارگانیسم ها) در محیط های متخلخل استفاده شده است (Harvey و Garabedian, ۱۹۹۱، Ryan و Elimelech, ۱۹۹۶، Schijven و Hassanizadeh, ۲۰۰۰). بطور کلی تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها از حالت خاصی از معادلات (۲-۱۷) و (۲-۱۹) استفاده می کنند. در این تئوری چسبندگی ذرات کلوئیدی (و میکرو ارگانیسم ها) به سطح ذرات بستر محیط متخلخل را فرآیند غیرقابل بازگشت در نظر گرفته و از جداسازی ذرات از سطح دانه های بستر محیط متخلخل صرفه نظر می کند ($K_{det}=0$).

در تئوری فیلتراسیون کلاسیک از دو پارامتر (α و η_0) برای توصیف راندمان حذف ذرات (کلوئیدها و یا میکروارگانیسم ها) از فاز مایع استفاده می شود. پارامتر η_0 بیان کننده گام اول، انتقال جرم (احتمال برخورد ذرات به دانه های بستر محیط متخلخل، قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی^{۱۴}) و پارامتر α بیان کننده گام دوم، جذب سطحی (چسبندگی به سطح ذرات بستر محیط متخلخل، قابلیت چسبندگی تجربی^{۱۵}) می باشند. کاربرد تئوری فیلتراسیون کلاسیک بیشتر برای سامانه های که در آن جریان بصورت دائمی، محیط متخلخل فاقد غلظت اولیه و از تاثیر پخشیدگی هیدرودینامیکی صرفه نظر شده

12 - First - order kinetic mass transfer equation

13 - Classical Colloid Filtration Theory

14 - Actual single - collector removal efficiency

15 - Empirical attachment efficiency

باشد مناسب می باشد. در تئوری فیلتراسیون کلاسیک مقدار ضریب نرخ چسبندگی وابسته به مقادیر η_0 و α می باشد و از رابطه (۲۰-۲) محاسبه می شود.

$$K_{att} = \frac{3(1-\varepsilon)U}{2d_0} \eta_0 \alpha \quad (20-2)$$

که در آن d_0 میانگین قطر ذرات بستر محیط متخلخل، U سرعت جریان عبوری، ε تخلخل موثر محیط متخلخل می باشد (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۵).

۲-۴- نگاهی به مساله از دیدگاه دانش کلوئید

۲-۴-۱- تعریف مخلوط کلوئیدی

ساده ترین تعریف از مخلوط کلوئیدی این است که یک سامانه ی دو فازی می باشد که در آن یک فاز (فاز پراکنده شده) در فاز دوم (فاز یکپارچه) پراکنده شده است. فاز پراکنده شده (ذرات، قطرات یا حباب ها) ممکن است کروی (با قطر d) یا به صورت ذرات جامد مکعبی، صفحه ای یا عصا شکل و غیره باشند. دست کم یک بعد از این ذرات (به طور مثال قطر d) برای ذرات کروی شکل) می بایست در بازه ی ۱ nm تا ۱۰ μm قرار دارد. در سال ۱۹۱۷ ولفگانگ اسوالد^{۱۶} از عبارت "دنیای با ابعاد نادیده گرفته شده" برای توصیف کلوئیدها یعنی اشیایی که بین دنیای مولکولی و ماکروسکوپیک حجیم (bulk) قرار می گیرند، یاد کرد (Ostwald، ۱۹۲۲، Adamson، ۱۹۶۷، Gast و^{۱۷}).

۲-۴-۲- تلاقی دانش کلوئید با دانش نانو

ممکن است این سؤال پیش آید که دانش و فناوری کلوئیدها در کجا با دانش و فناوری نانو مرتبط می شود. از یک دیدگاه این دو دانش قویاً از یک وجه مشترک، یعنی تمرکز بر خصوصیات بنیادین سطوح و بین سطوح^{۱۸} برخوردارند. این موضوع اساساً با چگونگی رفتار مولکول ها و تجمعات مولکول ها (هم

16 - Wolfgang Ostwald

۲- این در حالی است که در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن، برای اولین بار در یک سخنرانی، قابلیت های فناوری نانو در آینده را به جهان معرفی نمود.

وی که به عنوان پایه گذار دانش نانو شناخته شده است سخنرانی خود را با این عنوان آغاز نمود: در سطوح پایین فضای زیادی وجود دارد.

18 - Interfaces

ساختاری و هم دینامیکی) در مقیاس نانو، در بین سطوح و یا نزدیک بین سطوح ذرات سروکار دارد که این رفتار با چگونگی رفتار آنها در مقیاس حجیم^{۱۹} متفاوت است (Cosgrove، ۲۰۱۰).

۲-۴-۳- خواص مخلوط های رقیق

در یک مخلوط رقیق^{۲۰}، ذرات (قطرات یا حباب ها) به اندازه ای جدا از هم (ایزوله) هستند که در بیشتر مواقع به صورت ذرات تکی رفتار می کنند(همانند عمل مولکول، در فاز گازی). در این مخلوط ها ذرات در معرض برخی نیروها به شرح زیر قرار می گیرند(Cosgrove، ۲۰۱۰).

۲-۴-۳-۱- نیروهای اینرسی

نیروهای اینرسی ناشی از مولکول های حلال، باعث افزایش حرکت بروانی^{۲۱} می شود. که بر حسب ضریب پخشیدگی^{۲۲} (D) برای ذرات تعریف می شود.

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad \text{(معادله ی Einstein)} \quad (21-2)$$

$$f = 6\pi\eta a \quad \text{(معادله ی Stokes برای ذرات کروی)} \quad (22-2)$$

که در آنها D ضریب پخشیدگی، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، f ضریب اصطکاک^{۲۳} ذره در حلال، η لزجت (ویسکوزیته ی سیال) حلال و a شعاع ذره می باشد. ترکیب این روابط منجر به رابطه معروف استوک-اینشتین می شود که در بخش ۲-۸-۱ در تئوری فیلتراسیون کلوئیدها مورد استفاده قرار می گیرد(Cosgrove، ۲۰۱۰).

۲-۴-۳-۲- نیروهای میدانی خارجی

در میدان جاذبه ی زمین، سرعت ته نشینی (v_s) ذره توسط رابطه ی زیر محاسبه می شود(Cosgrove، ۲۰۱۰).

$$v_s = \frac{2\Delta\rho g a^2}{9\eta} \quad (23-2)$$

19 - Bulk

20 - Dilute

21 - Brownian

22 - Diffusion Coefficient

23 - Frictional coefficient

که در آن Δp اختلاف چگالی بین ذره و محیط و g ثابت گرانش می باشد. با مقایسه ی معادلات (۲۰-۲) و (۲۱) و (۲۲-۲) با رابطه ی (۲۳-۲) ممکن است استنباط گردد که برای ذرات با اندازه های کوچک، پخشیدگی بر ته نشینی غالب می گردد. حال آن که برای ذرات بزرگتر عکس این قضیه صادق است.

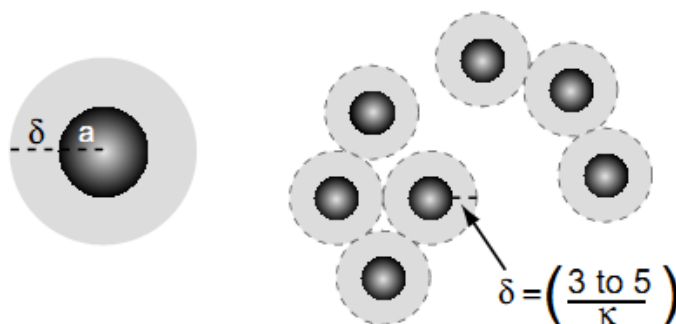
۲-۴-۴- خواص مخلوط های غلیظ

تعریف یک مرز بین مخلوط های رقیق و غلیظ کار مشکلی است و می توان از فاصله زمانی بین برخورد ذرات با یکدیگر برای تعیین غلظت مخلوط ها استفاده نمود (Cosgrove, ۲۰۱۰).

از دیدگاه اندرکنش های ذره و برخوردها، شعاع کلی موثر ذره یعنی شعاع هسته به اضافه ی ضخامت لایه ی واسطه ی پوشش دهنده (یا $a + \delta$) مهم است (شکل (۲-۱)). می توان یک جزء حجمی موثر ذره (ϕ_{eff}) را به صورت زیر تعریف نمود:

$$\phi_{eff} = \phi \left(1 + \frac{\delta}{a}\right)^3 \xrightarrow{\delta = \frac{3 \text{ to } 5}{K} = \frac{C}{K}} \phi_{eff} = \phi \left(1 + \frac{C}{Ka}\right) \quad (2-24)$$

در رابطه فوق پارامتر ϕ معرف چگالی حجمی (نسبت حجم تمامی ذرات معلق در مخلوط به حجم کل مخلوط)، پارامتر C عددی ثابت بین ۳ تا ۵، پارامتر K^{-1} معرف ضخامت لایه موثر از یون در اطراف یک ذره می باشد و در عمل، یک مخلوط هنگامی غلیظ محسوب می شود که جزء حجمی موثر ذره از بازه $0.1 < \phi_{eff} < 0.10$ (یا ۱ تا ۱۰٪ حجمی) خارج نشود. بسیاری از خواص مخلوط ها با غلیظ شدن تغییر می یابند.



شکل (۲-۱) تصویر شماتیک از ناحیه ی واسطه δ در اطراف ذره ی کلئوئید (Cosgrove, ۲۰۱۰).

۲-۴-۵- تعیین پتانسیل زتا

پتانسیل زتا، پتانسیل بین صفحات برشی^{۲۵} بین ذره و حلال جاری است. پتانسیل زتا با آزمایش الکتروکینتیک^{۲۶} تعیین می شود. در این روش روابط بین جریان یا ولتاژ و جریان نسبی دو فاز در سوسپانسیون اندازه گیری می شود.

۲-۴-۶- پایداری کلوئیدی

۲-۴-۶-۱- تعریف پایداری

یکی از جنبه های مهم مطالعه ی مخلوط های کلوئیدی، درک پایداری آنها است، به گونه ای که بتوان حالت مخلوط ها را برای کاربردهای ویژه کنترل نمود. این درک بایستی هم در سامانه های ساکن^{۲۷} و هم در حالت وجود میدان های خارجی همچون گرانش یا میدان برشی به دست آید. برای بررسی پایداری یک مخلوط در سامانه های کلوئیدی، می توان میزان پایداری را بر حسب تمایل به توده ی شدن^{۲۸} آنها و یا بر حسب تمایل آنها به ته نشینی^{۲۹} تحت نیروی گرانش تعریف نمود (Cosgrove, ۲۰۱۰).

۲-۴-۶-۲- پتانسیل بین دو کلوئید

انرژی پتانسیل کلی اندرکنش بین دو ذره ی کلوئیدی، که متناسب با تغییر فاصله بین آنها می باشد، را پتانسیل جفتی می نامند. معمولاً محاسبه انرژی پتانسیل کلی اندرکنش بین دو ذره ی ایزوله (یعنی در یک سامانه به شدت رقیق شده) صورت می گیرد. در سامانه ی غلیظ (فاز متراکم)، بایستی اندرکنش های چند ذره ای را به حساب آورد و سپس پتانسیل نیروی میانگین را بدست آورد. با وجود این، یک برآورد مناسب از پتانسیل کلی در سامانه های غلیظ را می توان به سادگی با جمع زدن اندرکنش های ناشی از همسایه های نزدیک به دست آورد.

25 - Shear planes

26 - Electrokinetic experiments

27 - Quiescent

28 - Aggregate

29 - Sediment

۲-۴-۳- نیروهای جاذبه

مولکول های قطبی^{۳۰} دائمی، مولکول های مشابه را به صورت هم راستای^{۳۱} دوقطبی جذب می کند. آنها همچنین با القا یک دو قطبی در اتم یا مولکول خنثی مجاور سبب جذب آنها می شوند. اندرکنش بین اتم ها بدون راستا بوده، به گونه ای که وقتی مجموعه های بزرگ اتم ها مد نظر باشند، راستاهای دو قطبی مختلف یکدیگر را خنثی نمی کنند. البته ذرات کلئیدی مجموعه های بزرگی از اتم ها می باشند و بدین ترتیب نیروهای واندروالسی حاصل از اندرکنش پراکندگی بین ذرات، سبب جذب آنها می شوند.

۲-۴-۴- مطالعات هاماکر

محاسبات اولیه حاصل پژوهش هاماکر^{۳۲} و بوهر^{۳۳} بود. روال کار به این ترتیب است که اندرکنش یک اتم در یک ذره (کلئید) با هر اتم در ذره ی (کلئید) مجاور و سپس اندرکنش همه ی اتم ها روی اولین ذره جمع می شود. نتیجه حاصل یک اندرکنش با بازه ای بزرگ، بسیار بزرگتر از بازه ی اندرکنش بین دو اتم جدا از هم است. بازه ی اندرکنش با شعاع ذرات کلئیدی قابل مقایسه است. انرژی پتانسیل جاذبه ای به طور مستقیم با شعاع ذره (a) و به طور معکوس با فاصله ی جدایی بین آنها (h) تناسب دارد. ثابت هاماکر تابعی از قابلیت قطبیت الکترونی^{۳۴} و چگالی ماده می باشد. ثابت های هاماکر دارای مقادیری در بازه ی 3×10^{-21} تا 4×10^{-20} می باشند (Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴).

۲-۴-۵- دافعه ی الکترواستاتیک

دافعه ی الکتریکی یک مکانیسم پایدار کننده ی مهم برای ذرات پراکنده شده در محلول های مایع یا مایعات با خاصیت قطبی متوسط^{۳۵} می باشد. هنگامی که دو ذره به یکدیگر نزدیک می شوند، اتمسفرهای یونی همدیگر را می پوشانند و غلظت یون محلی در میانه راه بین ذرات می تواند توسط

30 - Dipole

31 - Align

32 - Hamaker

33 - Boer

34 - Electronic polarisability

35 - Moderate polarity

جمع زدن سهم هر ذره برآورد شود. اختلاف در این غلظت یونی میان نقطه ای^{۳۶} محلی با غلظت یونی حجیم^{۳۷} باعث یک فشار اسمزی می شود که به صورت نیروی دور نگه دارنده ی ذرات از هم عمل می کند. انتگرال این نیرو بر حسب فاصله، انرژی را به دست می دهد (Cosgrove، ۲۰۱۰).

۲-۴-۶-۶- پتانسیل کل

۲-۴-۶-۶-۱- اساس تئوری DLVO^{۳۸}

جمع خطی دو اندرکنش پتانسیل های جاذبه ای و اندروالس و دافعه الکترواستاتیک، اساس تئوری DLVO برای پایداری کلوئیدی را تشکیل می دهد (Elimelech، ۱۹۹۲). هنگامیکه پتانسیل جاذبه ای به پتانسیل الکترواستاتیک دافعه ای اضافه گردد، منحنی تیپیک پتانسیل کل برای بار ذرات کلوئیدی تثبیت شده تشکیل خواهد شد (Cosgrove، 2010):

$$V_T = V_A + V_R \quad (2-25)$$

که در آن V_T پتانسیل کل، V_A پتانسیل جاذبه ای و V_R پتانسیل دافعه ای است.

۲-۴-۶-۶-۲- منحنی تیپیک پتانسیل کل بار و بیشینه ی اولیه

منحنی تیپیک پتانسیل کل بار دارای ویژگی جالب و مهم می باشد. شکل منحنی نتیجه ی اضافه شدن زوال نمایی^{۳۹} برای جمله ی دافعه ای و زوال با شیب بیشتر برحسب فاصله برای جمله ی جاذبه می باشد (شکل ۲-۲).

جمع آثار^{۴۰} خطی منجر به یک بیشینه در منحنی، به صورت شکل (۲-۲) می شود که به عنوان بیشینه ی اولیه^{۴۱} شناخته شده است. این بیشینه مکانیسمی را برای پایداری ذرات کلوئیدی باردار، در پتانسیل جفت کلوئیدی فراهم می آورد. این مکانیسم یک انرژی فعال را در مقابل دانه ای شدن به وجود می آورد. با نزدیک شدن دو ذره به هم، بایستی این دو ذره با انرژی کافی به هم برخورد کنند تا به سد انرژی فراهم شده توسط بیشینه ی اولیه غلبه گردد. فهمیدن این موضوع که این سد برای دانه ای شدن

36 - Mid-point

37 - Bulk

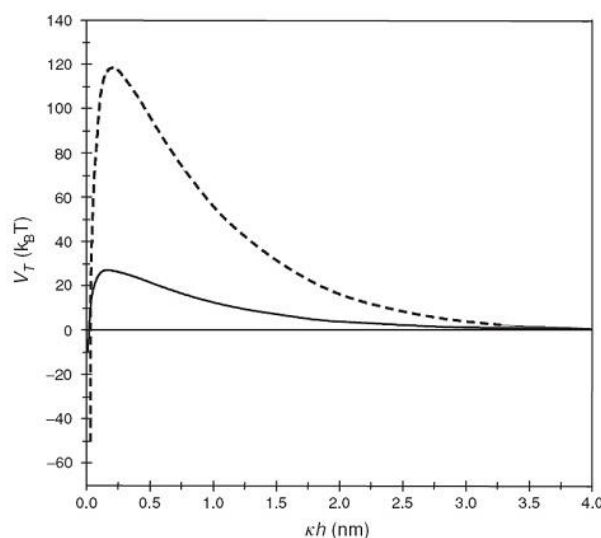
38 - The DLVO theory is named after Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek

39 - Exponential decay

40 - Superposition

6 - Primary maximum

ذرات کلوئیدی تنها پایداری کینتیک را برای مخلوط فراهم می آورد، مهم است. بطوری که می توان گفت که هر چه این سد بزرگتر گردد، سامانه مدت بیشتری پایدار خواهد ماند (Cosgrove, ۲۰۱۰).



شکل (۲-۲) نمونه ی از منحنی پتانسیل کل برای دو سامانه ی تثبیت شده ی باردار

۲-۴-۶-۷- اثر اندازه ی ذرات در معیار پایداری

هر دو پتانسیل جاذبه ای و دافعه ای با شعاع ذره متناسب می باشند. در اندازه های کوچک مقدار پتانسیل کل V_T به طور مستقیم با اندازه ی ذره متناسب است. با وجود این در اندازه های بزرگ، مقدار پتانسیل کل V_T دارای تغییرات پیچیده تری است. در همه ی موارد یک شعاع ذره ی بزرگ منجر به یک سد انرژی بزرگتر می شود، به عبارت دیگر پایداری الکترواستاتیک با افزایش شعاع ذره افزایش می یابد (با فرض اینکه بقیه فاکتورها ثابت باشند)، اما در مورد نانوذرات آهن عکس این مطلب صادق است که در بخش های بعدی بیشتر شرح داده خواهد شد.

برای اندازه های کوچک ذره (شعاع کمتر از ۱۰ nm) بیشینه ی اولیه به طور مستقیم با شعاع ذره تناسب دارد. با وجود این در اندازه های بزرگتر این رابطه از بین رفته و ارتفاع بیشینه ی اولیه با نرخ پایین تری افزایش می یابد. در این حالت شکل منحنی اندرکنش جاذبه ای نکته ی مهم بوده و اغلب برای ذرات با شعاع بزرگتر، در بازه ی وسیعی که باعث افزایش به کمینه ی ثانویه (در فاصله هایی از مرتبه ی ۱۰-۵ nm) می شود و دوباره جاذبه حاکم می گردد. این جاذبه ضعیف بوده و باعث بروز دانه ای شدن قابل برگشت می شود. در اینجا می توان یک تمایز را بین این دو نوع دانه ای شدن قائل شد: (۱)

Coagulation که دانه ای شدن سریعی است که در غیاب بیشینه ی اولیه رخ داده و منجر به یک ساختار دانه ای شدن غیر قابل برگشت می شود.

۲) Flocculation که دانه ای شدن قابل برگشتی است که در یک کمینه ی ثانویه، به طوری که شرح داده خواهد شد، رخ می دهد. Flocculation با اضافه شدن انرژی به سامانه، همچون کاربرد یک میدان برش یا لرزاندن، هم زدن یا سایر فرآیندهای مکانیکی، قابل برگشت است.

در این پایان نامه از مورد اول با همان عنوان دانه ای شدن و از مورد دوم در محیط متخلخل رخ می دهد با عنوان انباشت (توده ی شدن) یاد می شود. کمینه ی ثانویه در شکل (۲-۳) نشان داده است (Cosgrove، 2010).

۲-۴-۷- تثبیت و تحرک کلئید در آبهای زیرزمینی

الیمیلیچ^{۴۳} و رایان^{۴۴} تثبیت و انتقال کلئیدها در آب زیرزمینی در اثر به هم خوردگی فیزیکی و شیمیایی سامانه ی آب زیرزمینی را در مقاله خود تشریح کردند (Ryan و Elimelech، ۱۹۹۶). تئوری تثبیت و تحرک کلئیدها در محیط متخلخل بیان می کند که چگونه کلئیدها در محیط متخلخل می توانند از مواد معدنی با اندازه ی کلئید در نهشته های^{۴۵} آبخوان یا از ته نشینی در جای^{۴۶} فازهای معدنی ابر اشباع^{۴۷} تولید شوند. در مرجع مذکور شرح داده شده است که تحرک و تثبیت کلئیدها با یک تغییر در شیمی محلول به تغییرات نیروهای بین سطوح کلئیدها و دانه های خاک آبخوان که کلئیدها به آنها خواهند چسبید منجر خواهد شد. این نیروهای بین سطوح شامل دافعه یا جاذبه ی دو لایه ای، جاذبه ی لندن-واندروالس^{۴۸} و نیروهای غیر DLVO^{۴۹} با بازه ی کوتاه، که به خوبی شناخته نشده اند، می باشند. نیروهایی مثل هیدراتاسیون و دافعه ی استریک از این قبیل نیروهای غیر DLVO می باشند، که در شکل (۲-۳) نیز به تصویر کشیده شده اند. لازم به ذکر است که نیروهای جاذبه ی واندروالسی مستقل از

1 - Mobilization

43 - Elimelech

44 - Ryan

45 - Sediments

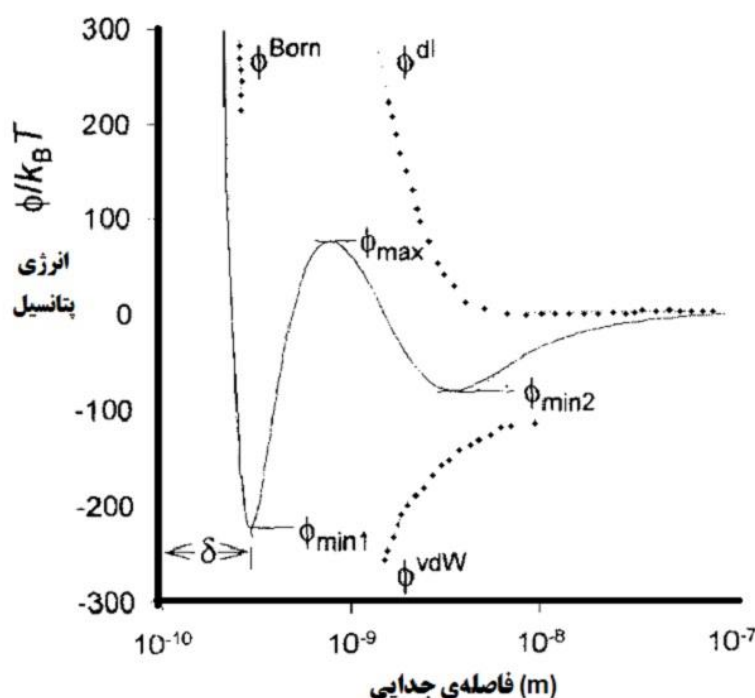
46 - Insitu precipitation

47 - Supersaturated mineral phases

48 - London – Vander Waals

49 - Non - DLVO

تغییرات شیمی محلول می باشند. اما نیروهای دافعه با بازه های کوتاه (تا فاصله ی جدایی چند نانومتر) ممکن است با تغییر در شیمی محلول تحت تاثیر قرار گیرند (Ryan و Elimelech، ۱۹۹۶).



شکل (۳-۲) انرژی پتانسیل DLVO به صورت تابعی از فاصله ی جدایی بین یک کلئوئید و جمع کننده (دانه های خاک). در منحنی تیپیک انرژی پتانسیل کل ارائه شده در شکل (۳-۲) انرژی پتانسیل کل ϕ^{tot} (خط پیوسته)، حاصل جمع انرژی پتانسیل دولایه (ϕ^{dl})، که در این جا برای دافعه ی بین ذرات با بار مشابه نشان داده شده است) و انرژی پتانسیل واندروالسی (ϕ^{vdw}) و انرژی پتانسیل Born (ϕ^{born}) یعنی انرژی دافعه ای با بازه ی کوتاه می باشد. مشخصات منحنی تیپیک انرژی پتانسیل کل مشابه یک چاه جاذبه ی عمیق در یک فاصله ی جدایی بسیار کوچک، کمینه ی اولیه (ϕ_{min1})، یک سد انرژی دافعه ای، بیشینه ی اولیه (ϕ_{max1}) و یک چاه جاذبه ی کم عمق در یک فاصله ی جدایی بزرگتر (ϕ_{min2})، می باشد. انرژی پتانسیل به $k_B T$ نرمال شده است.

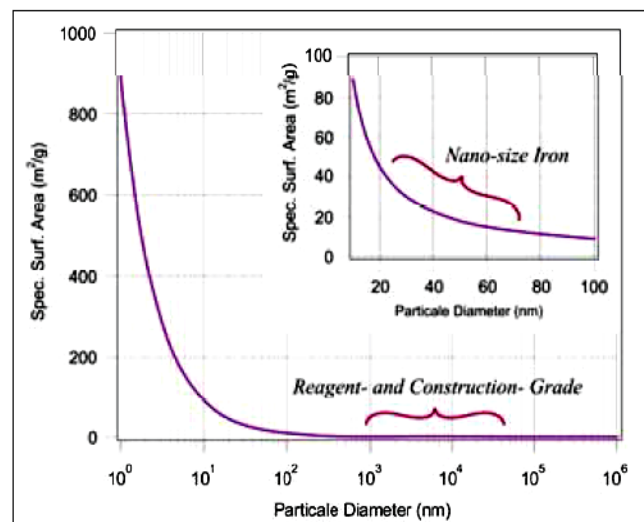
۲-۵- مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی NZVI

آهن صفر ظرفیتی^{۵۰} (ZVI) ماکرو مقیاس به عنوان یک اهدا کننده ی الکترون عالی، با تمایل به آزادسازی الکترون در محیط های مایع شناخته می شود، در حالی که استفاده از آن به عنوان یک عامل حذف کننده آلودگی در تصفیه آبهای زیرزمینی از سال ۱۹۹۰ شروع شده است. در این زمان برای اولین بار گرانوله های ZVI در سیستم های مانعی نفوذ پذیر (PRBs) مورد استفاده قرار گرفتند (Zhang و Elliot، ۲۰۰۶). سازوکار حذف آلاینده ها توسط ZVI به وسیله واکنش های کاهشی یا فرآیند جذب انجام می شود. اندازه ذره یک ویژگی نسبتاً مهم در جذب و واکنش با آلاینده ها می باشد. چون واکنش های ZVI فرآیندی است که به میزان سطح بستگی دارد، بنابراین هر چه اندازه ذره کوچکتر باشد مساحت سطح بیشتر می شود لذا میزان واکنش پذیری این ذرات نیز افزایش می یابد. (شکل (۲-۴))

یکی از شگفت انگیزترین و سریع ترین جنبه های تحقیقات در حال رشد علمی در زمینه فناوری نانو، استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی^{۵۱} NZVI به عنوان یک فناوری ابداعی برای استفاده در مهندسی محیط زیست است. نانوذرات آهن به دلیل اندازه کوچک و ساختار مولکولی و اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی، کاتالیتیکی و شیمیایی مشخص و ویژه ای برخوردار هستند که سبب کاربرد رو به رشد آنها در تصفیه آلاینده های زیست محیطی شده است. تحقیقات نشان داده است که استفاده از NZVI به جای ZVI در مقیاس ماکرو همان کار پاک سازی را با کارایی بیشتر و هزینه ی کمتر انجام می دهد. یک مزیت استفاده از NZVI توانایی تزریق مستقیم آن به داخل آبخوان آلوده می باشد، که نیاز به حفر تراشه برای نصب PRB نیز ندارد. عقیده بر این است که استفاده از روش تزریق مستقیم نانوذرات آهن به داخل آبخوان آلوده برای تصفیه ی آب زیرزمینی از دیگر روش ها، همانند روش های پمپاژ-تصفیه و یا موانع واکنشی (PRB) سریع تر و موثرتر است (U.S.EPA، ۲۰۰۸).

50_ Zero Valent Iron

51_ Nano Zero Valent Iron



شکل (۲-۴) نمودار تغییرات سطح ویژه با قطر نانوذرات آهن

ژانگ^{۵۲} و همکاران در دانشگاه لی^{۵۳} کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (NZVI) را برای حذف آلاینده های آلی بررسی نمودند و متوجه شدند که نه تنها واکنش پذیری به دلیل افزایش مساحت سطوح (به طور متوسط $33/5 \text{ m}^2/\text{g}$ برای ذرات نانو مقیاس در مقایسه با $0/9 \text{ m}^2/\text{g}$ برای ذرات میکرومقیاس رایج) بالاتر است، بلکه نرخ واکنش نیز به طور قابل ملاحظه ای (تا صد برابر) بالاتر می باشد (Zhang و همکاران، ۱۹۹۸). از اواخر دهه ی ۱۹۹۰ میلادی تحقیقات گسترده ی روی NZVI به صورت فزاینده ای آغاز گشت. به عنوان مثال گروه تحقیقاتی ژانگ در دانشگاه لی تاکنون چندین آزمایش میدانی را با نانوذرات آهن انجام داده اند. در اروپا چندین موسسه ی تحقیقاتی وجود دارد که روی نانوذرات آهن (NZVI) کار می کنند و زمینه اجرایی بودن این روش را برای تصفیه ی آب زیرزمینی و پاک سازی خاک بررسی می نمایند. فهرست کاملی از این موسسات را می توان در مقاله Muller و Nowack مشاهده نمود (Muller و Nowack، ۲۰۱۰). همچنین در مرجع مذکور فهرستی از محصولات پژوهشی اجرایی انجام شده در اروپا به صورت یک جدول ارائه شده است. از این پژوهش ها اجرایی نتایج مختلفی به دست آمده است بطور مثال در محلی در جمهوری چک غلظت آلودگی ها برای ۶ ماه پایین ماند، اما از آن پس افزایش یافت. در یک محل دیگر (باز هم در جمهوری چک) غلظت آلودگی به طور مداوم تا ۷۵٪ - ۹۵٪ کاهش یافت (Muller و همکار، ۲۰۱۰).

52 - Zhang

53 - Lehigh

۲-۵-۱- انواع NZVI و شکل های کاربردی آن

۲-۵-۱-۱- انواع NZVI از نظر روش سنتز

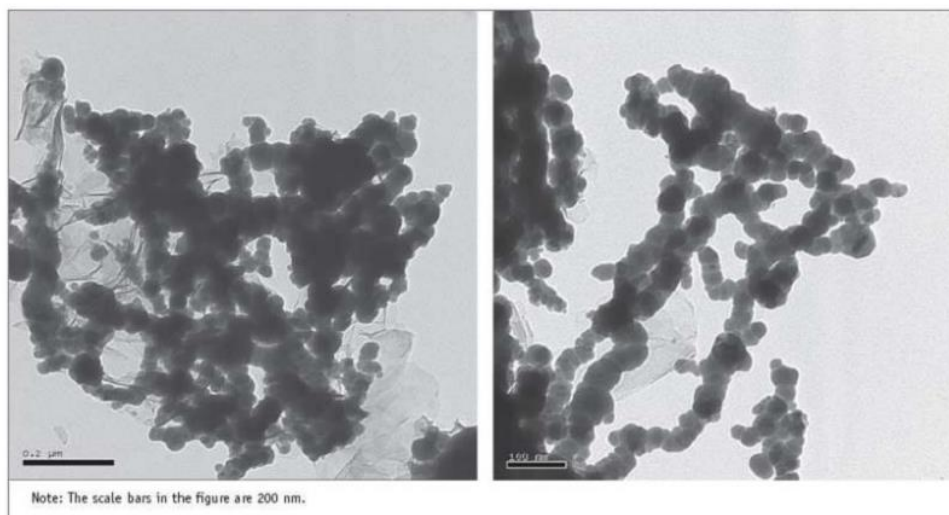
اگرچه ذرات NZVI می توانند به صورت طبیعی وجود داشته باشند، اما در کارهای پاک سازی عموماً از نانوذرات مصنوعی استفاده می گردد. چندین روش جهت ایجاد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وجود دارد (Muller و همکاران، ۲۰۰۶، Parbs و Brike، ۲۰۰۵).

- یکی از این روش ها، واکنش دادن کلرید فریک در آب با بورو هیدرید سدیم^{۵۴} (NaBH_4) می باشد. خواص عمومی این NZVI غیر متبلور عبارت از اندازه ۱۰-۱۰۰ نانومتر با متوسط $15 \pm 5 \text{ nm}$ و سطح $50-100 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. ذرات تولید شده با این روش را با عنوان Fe(B) مورد خطاب قرار می دهند.
- یک روش دیگر، واکنش دادن اکسید آهن با هیدروژن است که محصول آن ذرات NZVI در بازه $200-300 \text{ nm}$ خواهد بود.
- Toda RNIP (نانوذرات آهن واکنشی) یک گونه بلورین از نانوذرات آهن ساخته شده از کاهش فاز گازی (FeO)OH است، که دارای اندازه متوسط 70 nm با سطح مخصوص $29 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. این نانوذرات توسط خود شرکت تولید کننده (Toda Kogyo) با پلی مالئیک (Polymaleic) یا پلی اکریلیک پوشش داده می شوند، در صورت پوشش با پلی اکریلیک نانوذرات حاصل MRNIP نامیده می شوند.
- همچنین NZVI می تواند از آسیاب کردن دانه یا ذرات میکرو مقیاس تولید شود. به طوری که یک شرکت دانش بنیان^{۵۵} در کشور ما موفق به تولید پودر NZVI از طریق انفجار الکتریکی سیم شد.

نانوذرات آهن تولید شده به وسیله روش های مختلف، در پیکربندی ساختاری، توزیع اندازه و سطح مخصوص با هم متفاوتند (U.S.EPA، ۲۰۰۵)، لذا دارای واکنش های مختلف و خواص دانه ای شدن

54 _ Sodium borohydride

متفاوتی هستند. Fe(B)، NANOFeR و RNIP از رایج ترین موارد استفاده شده هستند. در هنگام اجرای کار پاک سازی، دانستن این که چگونه نانوذرات مورد استفاده تولید شده اند امری مهم است. حتی ذرات با ترکیب شیمیایی یکسان دارای واکنش پذیری، جابجایی و عمر فعال متفاوتی می باشند (U.S.EPA، ۲۰۰۸). آلودگی نیز می تواند مساله ای برای واکنش پذیری باشد. هرچه درصد ZVI (میزان Fe^0) موجود در پودر نانوذرات حاصله بیشتر باشد، این پودر واکنش پذیرتر خواهد بود. زمانی که Fe^{2+} یا Fe^{3+} در پودر NZVI وجود داشته باشند، به دلیل کاهش دسترسی^{۵۶} به الکترون ها، واکنش پذیری کمتر می شود (Mace و همکاران، ۲۰۰۶). شکل (۲-۵) مثالی از عکس های نانوذرات NZVI مصنوعی می باشد که به وسیله ی میکروسکوپ انتقال الکترون (TEM) به دست آمده است.



شکل (۲-۵): تصاویر میکروسکوپ انتقال الکترون (TEM) نانوذرات آهن (Elliot, Zhang، ۲۰۰۶).

۲-۵-۱-۲- شکل های کاربردی نانوذرات آهن

سه شکل اصلی جهت استفاده از نانوذرات آهن جهت استفاده در کارهای پاک سازی وجود دارد. این سه شکل شامل NZVI، نانوذرات دو فلزی^{۵۷} (BNP) و آهن صفر ظرفیتی امولوسیونه^{۵۸} (EZVI) می باشند (Keane، ۲۰۰۹). طبق گزارش EPA معمول ترین نانو ذره ای که تاکنون آزمایش شده و در کاربردهای میدانی مورد استفاده قرار گرفته است، NZVI می باشد. BNP ها نانوذراتی از NZVI ها هستند

56 _ Availability

57 - Bimetallic Nanoscale Particles

58 - Emulsified zero-valent iron

که با یک کاتالیست، همچون پلاتین (Platinum)، طلا یا پالادیوم پوشش داده شده اند، تا جابه جایی آن ها افزایش یافته و واکنش های کاهشی آن ها تقویت گردد (U.S.EPA، ۲۰۰۸).

EZVI نانوذراتی از NZVI هستند که با یک غشا ساخته شده از روغن قابل کاهش زیستی^{۵۹} و آب پوشش داده شده اند، تا تصفیه ی هیدروکربن های کلرینه، توسط آب گریزتر نمودن^{۶۰} ذرات تسهیل گردد. این کار به ذرات اجازه می دهد تا مستقیماً با آلاینده های مایعات نامحلول چگال^{۶۱} (DNAPL) همچون TCE مخلوط شوند، که منجر به افزایش تبادل جرم بین DNAPL و NZVI از طریق غشاء امولوسیون می گردد (Keane، ۲۰۰۹).

۲-۵-۲- پوشش NZVI (Coating)

۲-۵-۲-۱- اهمیت پوشش ها

برای غلبه بر جذب نانوذرات NZVI به یکدیگر یا به دانه های خاک و ارتقای واکنش پذیری آنها توسط کاهش دادن انباشت، ته نشینی و خوردگی^{۶۲} می توان از پوشش دهنده های سطحی استفاده نمود، چرا که با این عمل مقدار بار سطحی را برای فراهم شدن پایدارسازی الکترواستاتیکی یا دافعه ی استریک افزایش می یابد. همچنین پوشش های سطح نشان داده اند که اندرکنش بین سطح بسیار واکنش پذیر ذرات NZVI عریان و شرایط ژئوشیمی محیط اطراف (مثل DO و آب) را کاهش می دهند. اکثر نانوذرات NZVI مهندسی با یک پوشش تولید شده اند تا یک کاربرد ویژه، همچون پایدارسازی را فراهم آورده اند. پوشش های ایده آل باید قابل کاهش زیستی^{۶۳} را داشته باشند تا از وارد شدن یک آلودگی اضافی به محل پاکسازی جلوگیری شود (He و همکاران، ۲۰۰۷).

1 - Biodegradable

2 - Hydrophobic

61 - Dense None Aqueous Phase Liquids

62 - Corrosion

63 - Biodegradable

۲-۵-۲-۲- اثر پوشش ها

پژوهش ها نشان داده اند که برخی از پوشش ها مدت زمان متحرک ماندن نانوذرات در محیط زیست را افزایش می دهند، همچنین ثابت شده است که نانوذرات تقویت شده با برخی از پلی الکترولیت ها، حتی پس از گذشت سن آنها، متحرک تر از NZVI بدون پوشش می باشند. پلی الکترولیت ها، بازداشت ذرات را با کاهش جاذبه ی مغناطیسی NZVI به همدیگر و به دانه های خاک، کاهش می دهند. نانوذرات NZVI پوشش شده با برخی از پلی الکترولیت ها (مثل پلی اسپارتایت (PAP)، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، پلی استایرن سولفونات (PSS)) می توانند برای دست کم هشت ماه پس از تزریق اولیه متحرک باقی بمانند، که این بستگی به هیدروشیمی و ژئوشیمی موجود در محل مورد استفاده دارد (Kim و همکاران، ۲۰۰۹).

در بیشتر مطالعات نانوذرات مورد استفاده دارای ترکیبی از اصلاح کننده های سطحی (یک کاتالیست و یک پوشش) می باشند، به عنوان مثال Zhu و همکاران تاثیر amphiphile ها (به عنوان پوشش) را روی کلرزدایی تری کلروبنزن با استفاده از ZVI تقویت شده با پالادیوم (به عنوان کاتالیست) بررسی نمودند (Zhu و همکاران، ۲۰۰۸). البته از پژوهش مذکور معلوم نشد که آیا همه ی کاتالیست ها و پوشش ها برای همه ی آلاینده ها کارایی خوبی خواهند داشت یا این که برخی از اصلاح کننده های سطح، تنها می توانند برای برخی از آلاینده ها مورد استفاده قرار گیرند. با این همه لازم است که هنگام انتخاب اصلاح کننده سطح، ژئوشیمی محل مورد استفاده در نظر گرفته شود.

۲-۵-۲-۳- چگونگی اثر پوشش های مختلف روی انتقال NZVI

آزمایش ها اشاره می کنند که NZVI اصلاح شده با تری بلوک کوپلیمر دارای بالاترین پتانسیل زتا یعنی $50 \pm 1/2 \text{ mV}$ بوده و بنابراین متحرک ترین مورد در محیط متخلخل، با یک سری ملاحظات (یعنی ستون های ماسه ی اشباع شده از آب)، می باشد. گمان می رود که تحرک بالا ناشی از پایدارسازی الکترواستریک باشد که توسط تری بلوک کوپلیمر فراهم می آید، اما در اثر پایدارسازی الکترواستاتیک توسط سایر اصلاح کننده های آزمایش شده (یعنی NZVI اصلاح شده با پلی اسپارتایت (MRNIP) و NZVI

اصلاح شده با سدیم دودیسیل بنزن سولفانات (SDBS) فراهم نمی شود. پایدارسازی الکترواستریک بهترین مقاومت در مقابل تغییر غلظت های الکترولیت (مثلاً Na^+ و Ca^{2+}) که در آب زیرزمینی واقعی رخ می دهند را به وجود آورده و فواصل انتقالی در حدود ده ها یا صدها متر در آبخوان ماسه ای فراهم می آورد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۸).

۲-۵-۳- واکنش با آلاینده ها

۲-۵-۳-۱- واکنش های NZVI و محصولات آنها

شیمی پشت NZVI بسیار با ZVI ماکرومقیاس مشابهت دارد. NZVI بسیار کاهنده بوده و گونه های اکسیژن و واکنشی (ROS) را از طریق شیمی Fenton تولید می کند. در محیط های مایع، NZVI در طول زمان (یعنی سنین مختلف برای NZVI) به اکسیدهای آهن همچون مگنتیت^{۶۴}، مگمیت^{۶۵} و اکسید آهن معدنی هیدروژن دار^{۶۶} اکسید می شود (You و همکاران، ۲۰۰۵، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹c). پژوهش ها نشان داده است که NZVI نه تنها با اکسیژن محلول در آب بلکه با انواع مختلفی از آلاینده های زیست محیطی می تواند واکنش نشان داده و ممکن است ثابت شود که گزینه ای موثرتر و کم هزینه تر برای پاک سازی محیط زیست می باشد. NZVI همچنین می تواند آلاینده ها را از طریق کاهش^{۶۷} یا جذب سطحی^{۶۸} از بین ببرد. به عنوان مثال، تصفیه ی حلال های کلرینه، عمدتاً از کاهش استفاده نموده و حذف آرسنیک با جذب به اکسیدهای آهن و هیدرواکسیدهای تشکیل یافته در طی اکسایش صورت می گیرد (You و همکاران، ۲۰۰۵).

۲-۵-۳-۲- آلاینده های قابل پاک سازی با NZVI

جدول (۱-۲) لیستی از آلاینده های زیست محیطی را که می توانند توسط ZVI و NZVI دچار دگرگونی شوند، نشان می دهد.

1 - Magnetite
2 - Maghemite
3 - Goethite
4 - Reduction
5 - Adsorption

جدول (۱-۲) آلاینده های زیست محیطی معمولی که می توانند توسط ذرات نانوذرات آهن دچار دگرگونی گردند. (منبع: Zhang,

۲۰۰۳).

Chlorinated methanes	Chlorinated benzenes	Pesticides
Carbon tetrachloride (CCL ₄) Chloroform (CHCL ₃) Dichloromethane(CH ₂ CL ₂) Chloromethane (CH ₃ CL)	Hexachlorobenzene (C ₆ CL ₆) Pentachlorobenzene (C ₆ HCL ₅) Tetrachlorobenzenes (C ₆ H ₂ CL ₄) Trichlorobenzenes (C ₆ H ₃ CL ₃) Dichlorobenzenes (C ₆ H ₄ CL ₂) Chlorobenzene (C ₆ H ₅ CL)	DDT (C ₁₄ H ₉ CL ₅) Lindane (C ₆ H ₆ CL ₆) Organic dyes Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S) Chrysoidine (C ₁₂ H ₁₃ CLN ₄) TropaeolinO (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S) Acid Orange Acid Red
Heavy metal iond	Trihalomethanes	Chlorinated ethenes
Mercury (Hg ²⁺) Nickel (Ni ²⁺) Silver (Ag ⁺) Cadmium (Ca ²⁺) Cobalt (Co ²⁺) Tin (Sn ²⁺) Lead (Pb ²⁺) Copper (Cu ²⁺)	Bromoform (CHBr ₃) Dibromochloromethane(CHBr ₂ CL) Dichlorobromomethane(CHBrCL ₂)	Tetrachloroethene (C ₂ CL ₄) Trichloroethene (C ₂ HCL ₃) Cis-Dichloroethene (C ₂ H ₂ CL ₂) Trans-Dichloroethene(C ₂ H ₂ CL ₂) 1,1-Dichloroethene (C ₂ H ₂ CL ₂) Vinyl chloride (C ₂ H ₃ CL)
Polychlorinated hydrocarbons	Other organic contaminants	Inorganic anions
PCB's Dioxins Pentachlorophenol(C ₆ HCL ₅ O)	N-nitrosodimet hylamine (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O) TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)	Dichromate (Cr ₂ O ₇ ²⁻) Arsenic (AsO ₄ ³⁻) Perchlorate (CLO ₄ ⁻) Nitrate (NO ₃ ⁻)

۲-۵-۴- عوامل موثر بر انتقال NZVI

سرانجام و انتقال NZVI در آب زیرزمینی و خاک به مکان بسیار وابسته است، زیرا به میزان زیادی متاثر از ژئوشیمی سامانه ی موجود است. مناظرات زیادی وجود دارد مبنی بر این که آیا NZVI می تواند توسط آب زیرزمینی، برای اثر گذاشتن به کل دنبال (Plume) آلودگی، انتقال یابد یا خیر؟ و یا افزایش

تحرك^{۶۹} به میزان زیاد، نگرانی های مربوط به جابه جایی ذرات به خارج از محل و تبدیل آن به یک مبحث سم شناسی را به وجود خواهد آورد یا خیر؟.

برخی از مباحث سرانجام و انتقال متأثر از عوامل مختلف شامل غلظت آلاینده، فرآیند سنتز NZVI، توده ی شدن (انباشت)^{۷۰} نانوذرات، عمر نانوذرات NZVI، چگالی ذره، مقاومت یونی آب زیرزمینی، خصوصیات هیدرولیکی آبخوان، عمق سطح آب، حضور مواد آلی و سایر خواص ژئوشیمی همچون pH، DO، پتانسیل اکسایشی-کاهش (ORP) و غلظت اکسیدان های شرکت کننده^{۷۱} (مثل نیترات) می باشند (U.S.EPA، ۲۰۰۸). پژوهشگران به جهت غلبه بر برخی از این موانع جابه جایی و واکنش پذیری، توانایی پوشش ها^{۷۲} و کاتالیست های مختلف را برای افزایش کارایی NZVI بررسی نموده اند.

۲-۵-۴-۱- انباشت (توده ی شدن) و پتانسیل زتا

نانوذرات NZVI بدون پوشش تمایل زیادی به انباشت (توده ی شدن) یا دانه ی شدن^{۷۳} دارند. یعنی ذرات جدا از هم برای تشکیل ذرات بزرگتر به صورت خوشه ای گرد هم جمع می شوند (دانه ی شدن)، یا این که تمایل به چسبیدن به دانه های خاک دارند که به آن بازداشت^{۷۴} گفته می شود. این امر باعث کاهش مساحت سطوح NZVI و کاهش جابه جایی و واکنش پذیری آنها می گردد، از این رو شعاع تاثیر را محدود می سازد (HE و همکاران، ۲۰۰۷).

بعضی از شرایطی که باعث انباشت ذرات می گردند، شامل غلظت ذرات، خاصیت مغناطیسی ذرات، توزیع اندازه و پتانسیل زتا می باشند (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a). کاربرد ذرات NZVI در مخلوطهای با غلظت بالا، احتمال انباشت ذرات را افزایش می دهد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷). اخیراً در یک پژوهش نشان داده شده است که نانوذرات در غلظت پایین (مثلاً ۳۰ mg/L بدون توجه به توزیع اندازه و نیروهای مغناطیسی قادر به جابه جا شدن هستند) Phenrat و

1 - Mobility

2 - Agglomeration

71 - Competing oxidants

72 - Coatings

73 - Aggregation

74 - Deposition

همکاران، ۲۰۰۹a). نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه ذره کوچکتر در مقایسه با نانوذرات با اندازه بزرگتر بیشتر انتقال می یابند، زیرا احتمال انباشت آنها کمتر است (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a).

۲-۵-۴- اثر پتانسیل زتا روی انباشت

شرایط دیگری که می تواند سبب انباشت نانوذرات شود، پتانسیل زتای ذرات می باشد. هر کدام از فرآیندهای موجود برای تولید NZVI، ذراتی با پتانسیل زتای متفاوت به وجود می آورند. پتانسیل زتا یا پتانسیل الکتریکی یک ذره، تعیین کننده ی چگونگی جذب یک ذره به ذرات دیگر و از این رو چگونگی احتمال انباشت ذرات می باشد. چنانچه پتانسیل زتا به صفر برسد، ذرات تمایل به انباشت پیدا کرده و تحرک و واکنش پذیری آن ها کاهش می یابد. نانوذرات با مقادیر پتانسیل زتای بزرگتر از $+30 \text{ mV}$ (میلی ولت) و کمتر از -30 mV پایدار در نظر گرفته می شوند و حداکثر ناپایداری، یا انباشت، در پتانسیل زتای صفر رخ می دهد (Zhang و Elliot، ۲۰۰۶).

۲-۵-۴- عوامل موثر در تغییر پتانسیل زتا

اصلاح سطح با استفاده از پلیمرهای باردار (پلی الکترولیت ها) یا سرفکتانت ها با افزایش بار سطحی و دافعه ی بین ذرات، پتانسیل زتا را تغییر می دهند و از این رو باعث کاهش انباشت می گردند (Saleh و همکاران، ۲۰۰۸). pH مخلوط نیز پتانسیل زتا را تحت تاثیر قرار می دهد. با افزایش pH مخلوط، ذرات تمایل به دستیابی به بار منفی پیدا می کنند، که این منجر به پتانسیل زتای منفی می گردد (Zhang و Elliot، ۲۰۰۶). از این رو pH آب زیرزمینی در یک محل در حال پاکسازی بر اساس اثری که روی پتانسیل زتا می گذارد می تواند سبب توده ی شدن نانوذرات گردد و کارایی تزریق نانوذرات NZVI به داخل سامانه را مستقیماً تحت تاثیر قرار می دهد. مقاومت یونی آب زیرزمینی نیز می تواند بر روی پتانسیل زتا اثر گذارد، از اینرو بر روی جابه جایی NZVI در یک سامانه تاثیرگذار است (Saleh و همکاران، ۲۰۰۸).

۲-۵-۵- اتفاقاتی که برای ذرات NZVI پس از ورود به زیرزمین روی می دهد

پس از تزریق NZVI به زیرزمین، ذرات می توانند چندین چیز را متحمل شوند، که شامل انباشت، چسبیدن به دانه های خاک^{۷۵} و یا چسبیدن به آلاینده های هدف^{۷۶} می باشند (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷). انباشت و جذب به دانه های خاک می تواند منجر به انسداد خلل و فرج خاک شده و مانع از انتقال NZVI شوند. اصلاح سطح (مثلا پوشش دادن نانوذرات) می تواند انتقال را با کاهش دادن جذب ذره-دانه شده و پایداری کلوئیدی را ارتقا بخشد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷).

انتقال نانوذرات NZVI در خاک و آب زیرزمینی قویا توسط ژئوشیمی مشخص شده ی آبخوان همچون مقاومت یونی، ترکیبات یونی، ORP، DO و pH تحت تاثیر قرار می گیرد و برعکس (یعنی علاوه بر این ها NZVI می توانند ژئوشیمی سامانه را نیز تغییر دهند). برای تعیین این که آیا کاربرد NZVI دنباله ی آلودگی را تحت تاثیر قرار داده است یا خیر می توان با اندازه گیری تغییرات در مقدار مشخصه های^{۷۷} همچون ORP، pH، کلرید و قلیایی بودن به این سوال پاسخ داد (Gavaaskar و همکاران، ۲۰۰۵).

۲-۶- مروری بر تحقیقات صورت گرفته روی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)

آنچه در بخش قبلی ارائه گردید گزارشی از پژوهش های انجام شده بر روی نانوذره آهن صفر ظرفیتی NZVI می باشد در این قسمت به نانوذره اکسید آهن مغناطیسی Fe_3O_4 پرداخته و انواع روشهای ساخت، پوشش و کاربردهای آن را در تصفیه آبهای زیرزمینی بیان می گردد. لازم به ذکر هست بیشتر مطالعات صورت گرفته بر روی نانوذره اکسید آهن مغناطیسی بر روی زمینه حذف فلزات سنگین با استفاده از آن، استفاده از پوشش های مختلف بر روی آنها می باشد و در زمینه انتقال آنها در محیط های متخلخل، پژوهشی یافت نشد.

همانطور که در بسیاری مراجع علمی بیان شده است، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) نسبت به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی NZVI قدرت واکنش پذیری کمتر داشته ولیکن همانند NZVI دارای قدرت جاذبه مغناطیسی بلکه بیشتر می باشند. این قدرت جاذبه مغناطیسی سبب شده است تا از آن به عنوان

75 - Attach

76 - Stick

77 - Indicators

یک جذاب در فرآیندهای پاکسازی محیط های آلوده استفاده گردد. نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) با ایجاد یک میدان جاذبه مغناطیسی سبب جذب و جدا شدن آلودگی ها و از بین بردن آلودگی ها می گردند. نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) نیز مستعد اکسید شدن در هوا و در محیط های آبی هستند و همچنین با جذب یکدیگر تمایل زیادی به انباشت دارند. بدین جهت برای استفاده از آنها در محیط های زیرزمینی و پاکسازی مناطق آلوده نیاز هست آنها را با توجه به ژئوشیمی منطقه مورد استفاده به روش های مختلف پوشش داد (Zhang و Elliott، ۲۰۰۶)

۲-۶-۱- انواع روش های سنتز کردن نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)

به سبب کاربردهای مختلف، چندین روش شیمیایی متفاوت برای سنتز کردن نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پیشنهاد شده است، که از آن جمله می توان به روش های زیر اشاره نمود:

- هم رسوبی^{۷۸}: این روش احتمالاً ساده ترین و موثرترین راه شیمیایی برای ساخت

نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) می باشد. ذرات اکسید آهن معمولاً توسط یک مخلوط استوکیومتری زمان داده شده از نمک های آهن دو و سه ظرفیتی در محیط های آبی شکل می گیرد. در این روش رسوب نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) در بازه pH بین ۸ تا ۱۴ شکل می گیرند. اندازه و شکل نانوذرات را می توان با تنظیم pH، شدت مقاومت یونی، دما و ماهیت نمک فلزات تغییر داد. نانوذراتی با اندازه ی بین ۵ تا ۱۰۰ نانومتر با این روش می توان ساخت (Carlos و همکاران، ۲۰۱۳).

- گرماکافت پیش ماده ها^{۷۹}: تخریب فاز محلول آلی از پیش ماده های آهن در دمای

بیش از ۲۰۰ درجه سلسیوس یکی از روش های دیگر ساخت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) می باشد. این روش بسیار کمک کننده به کنترل اندازه متوسط نانوذرات، توزیع سایز نانوذرات، شکل کریستالی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی

78- Co-precipitation

79 _ Thermolysis of precursors

(Fe₃O₄) می باشد. در این روش شرایط واکنش شامل نوع حلال، دما و زمان پارامترهای تاثیر گذار برای روی ساخت نانوذرات می باشند (Carlos و همکاران، ۲۰۱۳).

• واکنشهای آب گرمایی^{۸۰}: سنتز آب گرمایی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe₃O₄)

در دهه اخیر در بسیاری از پژوهش ها گزارش شده است. این واکنش ها در یک محیط آبدار در یک راکتور یا اتوکلاو در جای که می تواند فشار بیش از ۲۰۰۰ psi و دما بیش از ۲۰۰ درجه سلسیوس ایجاد کند شکل می گیرد. دو روش اصلی متفاوت برای شکل گیری نانوذرات به این طریق وجود دارد. روش تهیه نانوذرات در یک شیوه هیدولیز و اکسیداسیون و در شیوه دیگه هیدروکسید نمودن ترکیبات فلزی می باشد. این دو شیوه بسیار مشابه هستند بجز آنکه از نمک آهن دوظرفیتی تنها می توان در شیوه استفاده نمود. در این دو روش شرایط واکنش از قبیل دما، زمان و حلال مورد استفاده بسیار تاثیرگذار بر روی سایز نانوذرات می باشند (Carlos و همکاران، ۲۰۱۳).

روش های دیگر ساخت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe₃O₄) نیز در مراجع مختلف ارائه شده است که می توان به آنها رجوع نمود. شایان ذکر می باشد که برای انجام این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) ساخت موسسه انستیتو پاستور ایران استفاده گردیده است و علیرغم درخواست این گروه پژوهشی از آنها جهت ارائه توضیحاتی در مورد نحوه ساخت نانوذرات، هیچ گونه پاسخی در این خصوص دریافت نگردید.

۲-۶-۲- واکنش نانوذره اکسید آهن مغناطیسی با آلاینده ها

یکی از پرکاربردترین استفاده های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) حذف فلزات سنگین و شبه فلزها (که از جمله می توان به مس، کروم و آرسنیک اشاره نمود) می باشد. در این زمینه پژوهش های بسیاری صورت گرفته است که به طور خلاصه بخشی از این پژوهش ها در جدول (۲-۲) ارائه شده است.

جدول (۲-۲) برخی از پژوهش صورت گرفته با برای حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی

(منبع: Carlos و همکاران، ۲۰۱۳)

نام پژوهشگران	فلزات حذف شده	گروه بندی دسته پوشش دهنده	عنصر پوشش دهنده سطح	روش سنتز کردن
Singh و همکاران ۲۰۱۱	Cr(III), Co(II) Ni(II), Cu(II) Cd(II), Pb(II) As(III)	Carboxylic group	Succinic acid	هم رسوبی
Liu و همکاران ۲۰۰۷	Hg(II), Pb(II) Cd(II), Cu(II)	Carboxylic and phenolic group	Humic acid	هم رسوبی
Chou و همکاران ۲۰۱۱	Zn(II)	Amine group	Dendrimers	هم رسوبی
Zhang و همکاران ۲۰۱۱	As(V)	Hydroxyl group	Starch	هم رسوبی اصلاح شده
Shishehbore و همکاران ۲۰۰۱	Cu(II), Cd(II) Ni(II), Cr(III)	Carboxylic group	Salicylic acid functionalized silica	Co-precipitation followed by hydrolysis of TEOS, ($Fe_3O_4@SiO_2$)

۲-۷- انتقال نانوذرات از دیدگاه دانش کلوئید تا دانش نانو

در بخش قبلی مواردی که مطرح شد بیشتر پژوهش های مرتبط با پایداری مخلوط نانوذرات آهن و اثرات پوشش ها می بود. در این قسمت به پژوهش های با موضوع پایداری مخلوط نانوذرات و انتقال و بررسی

پارامترهای تاثیرگذار بر انتقال با تکیه بر دانش کلوئیدها پرداخته شده است. شایان ذکر است که بیشتر پژوهش های صورت گرفته در این خصوص با استفاده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی NZVI بوده و از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی کمتر استفاده شده است.

۲-۷-۱- پایداری نانوذرات آهن پیش از ورود به محیط متخلخل

۲-۷-۱-۱- دانه ای شدن^{۸۱}

آن چه مسلم است این است که برای موثر بودن NZVI بایستی مخلوط های آن پایدار بمانند تا بتوان در محیط متخلخل آن را به ناحیه آلوده رساند. دو توضیح ممکن برای انتقال ضعیف NZVI در محیط متخلخل اشباع وجود دارد. نخست این که NZVI می تواند با چسبیدن به ذرات آبخوان از محلول فیلتر (حذف) گردد. (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۵، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷). دوم این که دانه ای شدن (تراکم ذرات اولیه و تشکیل دانه های بزرگتر) و انعقاد^{۸۲} (تشکیل شبکه ی ذرات) پس از دانه ای شدن می تواند منجر به بسته شدن منافذ شده که انتقال را محدود می سازد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷).

پایداری کلوئیدی به طور عملی به صورت توانایی مخلوط ذرات برای مقاومت در مقابل دانه ای شدن طی یک زمان خاص تعریف می شود. پایداری کلوئیدی با ظهور هر سد انرژی در پتانسیل اندرکنش بین ذره ای بهبود می یابد. طبق تئوری DLVO مرسوم، انرژی اندرکنشی خالص بین ذرات حاصل جمع جاذبه ی واندروالسی و دافعه ای دو لایه ای الکترواستاتیک بوده و به اندازه ثابت هاماکر^{۸۳} پتانسیل سطحی ذرات یونی و مقاومت یونی محلول بستگی دارد. اگر NZVI در آب قرار گیرد، یک پوسته ی اکسید را به دست می آورد که منجر به تشکیل ذرات Fe^0 / Fe-oxide (هسته/پوسته) می گردد. هر دوی Fe^0 و Fe_3O_4 مغناطیسی هستند، بنابراین نیروهای جاذبه ی مغناطیسی بین ذرات نیز پایداری مخلوط را تحت تاثیر قرار می دهند (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷، ۲۰۰۹b، ۲۰۱۰a). بنابراین یک مخلوط NZVI علاوه بر

81 - Aggregation

82 - Gelation

83 - Hamaker constant

نیروهای DLVO مرسوم عمل کننده روی ذرات، ممانهای مغناطیسی بین جاذبه های دو قطبی - دو قطبی را متحمل می شود که پایداری مخلوط را تحت تاثیر قرار دهند.

۲-۷-۱-۲- انعقاد (ژله ای شدن)^{۸۴}

تحت شرایط خاصی، دانه ای شدن می تواند منجر به تجمع یک شبکه بزرگ از دانه های تراکم یافته ی نامنظم (Fractal) گردد. این فرآیند، انعقاد (ژله ای شدن) نام دارد (Allain و همکاران، ۱۹۹۳، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷). انعقاد دانه های تراکم یافته ی زنجیر مانند، برای تشکیل یک شبکه ی نامنظم می تواند ته نشینی ثقلی را افزایش دهد (Allain و همکاران، ۱۹۹۳).

انعقاد می تواند خصوصیات روانگرایی مواد^{۸۵} مخلوط همچون لزجت (ویسکوزیته) را تحت تاثیر قرار دهد، که این خود می تواند جابه جایی مواد را نیز محدود سازد. همین که تزریق به داخل محیط متخلخل صورت گیرد، ساختار مرتبط شده ی عرضی^{۸۶} مخلوط NZVI که به صورت ژله ای در آمده است می تواند یک سد غیر قابل نفوذ را ایجاد نموده و لذا فضاهای منفذی در آبخوان را بسته و تحرک را بیشتر محدود سازد (Kim و Corapcioglu، ۲۰۰۲). لذا شناخت پویایی های^{۸۷} دانه ای شدن و انعقاد و همچنین اندازه و ریخت شناسی دانه های متراکم حاصل برای پیش بینی حرکت آنها در محیط متخلخل اشباع ضروری می باشد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷).

با این همه، طبق ادعای Phenrat و همکاران (۲۰۰۷) دانه ای شدن، انعقاد و ته نشینی مخلوط های NZVI که در تصفیه ی درجای آب زیرزمینی مورد استفاده قرار گرفته اند، گزارش نشده است. البته این ادعا کلی نیست و در برخی مراجع بعدی و در مواردی نقض شده است.

84 - Gelation

85 - Rheological

86 - Cross - linked

87 - Dynamics

۲-۷-۱-۳- عوامل موثر بر دانه ای شدن و ته نشینی حاصل از آن

عوامل موثر بر دانه ای شدن نانوذرات NZVI و ته نشینی این دانه های تراکم یافته عبارتند از: شعاع ذرات، پتانسیل زتا، چگالی ذره و خاصیت مغناطیسی^{۸۸} (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷).

بر اساس مشاهدات Phenrat و همکاران دو فاز دانه ای شدن برای NZVI وجود دارد. نخست، NZVI برای تشکیل دانه های متراکم گسسته با اندازه ی میکرومتر، سریعاً دانه ای می شود. به دنبال این حالت، مرتبط شدن هر یک از این دانه های تراکم یافته به صورت زنجیره ها یا همان انعقاد رخ می دهد (اطلاعات تکمیلی Phenrat و همکاران، ۲۰۰۷). نرخ دانه ای شدن و انباشت پایدار دانه های متراکم تکی تشکیل یافته، با افزایش غلظت ذره افزایش می یابد. تئوری پیش بینی می کند که نرخ دانه ای شدن با مرتبه ی ۲ به غلظت ذره وابسته است.

۲-۸- حرکت نانوذرات آهن در محیط متخلخل

آن چه که در بخش قبلی بیان شد بیشتر مربوط به تشکیل دانه های متراکم NZVI طی فرآیند دانه ای شدن با پخشیدگی محدود^{۸۹} (DLA) بود. تحت شرایط DLA هیچ سد انرژی ای در مقابل چسبیدن وجود ندارد و هنگامی که دو ذره با هم برخورد می کنند، به هم چسبیده و به اصطلاح دانه ای می شوند. چنین شرایطی هنگامی که از اصلاح کننده های سطحی استفاده می شود دیگر صادق نیست. در واقع نانوذرات عریان در محیط متخلخل بی حرکت می باشند (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷ a، Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰ c) زیرا به سرعت دانه ای شده (Li و همکاران، ۲۰۰۷) و آماده اند تا توسط مواد آبخوان مورد بازداشت^{۹۰} قرار گیرند (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷)، از این رو نانوذرات را با روش های مختلفی که در بخش ۲-۲-۲ شرح داده شد پوشش می دهند.

اهم این روش ها جاگذاری NZVI روی یک شبکه سیلیکا (Zhan و همکاران، ۲۰۰۸) و یا اصلاح سطح پلیمری به صورت جذب فیزیکی ماکرومولکول های باردار (پلی الکترولیت ها) بر روی NZVI می باشد (Phenrat و Lowry، ۲۰۰۹)، اصلاح سطح پلیمری باعث فراهم آمدن نیروهای دافعه ی الکترواستریک

88 - MAGNETIZATION

89 - Diffusion – limited aggregation

90 - Deposition

یعنی ترکیبی از دافعه ی استریک و دافعه ی الکترواستاتیک بر روی نانوذرات می گردد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸).

اندركنش های الکترواستریکی بین NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت و یک جمع کننده^{۹۱} (مثلا دانه های ماسه) احتمال چسبیدن ذرات را کاهش داده و لذا جابه جایی ذرات را در زیرزمین افزایش می دهند (Saleh و همکاران، ۲۰۰۷، ۲۰۰۸). محدوده و بزرگی دافعه ی الکترواستریک بین دو ذره به غلظت سطحی پلی الکترولیت جذب شده و همچنین گستردگی و چگالی بار لایه پلی الکترولیت جذب شده بستگی دارد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸). با این حال، پلی الکترولیت جذب شده فقط می تواند جزئی از NZVI را که به صورت چند پراکنشی موجود می باشد، پایدار سازد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸، ۲۰۰۹a).

در بخش قبلی فرآیند دانه ی شدن^{۹۲} شرح داده شده است، در این بخش دو مفهوم دیگر شامل توده ی شدن^{۹۳}، که از این جا به بعد به جهت تناسب از واژه انباشت به جای آن استفاده می شود و بازداشت^{۹۴} ذرات به طور کامل مورد بحث قرار می گیرند. در این جا لازم است که تفاوت انباشت و دانه ای شدن شرح داده شود. بسیاری از نانوذرات هنگام ورود به محیط سیال دچار انباشت یا دانه ای شدن می شوند. بر طبق تعریف استاندارد سازمانهای ISO و ASTM انباشت و دانه ای شدن نانوذرات دارای تعاریف متمایزی هستند. انباشت و دانه ای شدن نانوذرات هر دو به معنی پیوستن ذرات به همدیگر و تشکیل مجموعه های بزرگتر از ذرات اولیه می باشند، با این تفاوت که مجموعه های انباشت شده از ذرات، شل تر از مجموعه های دانه ای شده از ذرات می باشند و راحت تر جدا می شوند.

معمولا فرآیند دانه ای شدن نانوذرات که بیانگر چسبیدن بسیار محکم آنها به همدیگر می باشد، در هنگام سنتز یا خشک کردن نانوذرات رخ می دهد. از همین رو وقتی که در مورد مخلوط های NZVI پیش از ورود به محیط متخلخل بحث می شود اصطلاح دانه ای شدن به کار می رود و منظور، دانه

91 -Collector

92 _ Aggregation

93 _ Agglomeration

94 _ Deposition

های تشکیل شده از ذرات به صورت ذاتی و در هنگام فرآیند سنتز است و وقتی از انتقال ذرات در محیط متخلخل بحث به میان می آید، اصطلاح انباشت به کار می رود و منظور تشکیل دانه های شلی است که می توانند تحت عواملی همچون برش سیال از هم گسسته شده و جدا شوند. این رفتار به چسبیدن در مینیمم ثانویه نسبت داده شده است که این مورد در بخش های بعدی بیشتر بحث خواهد شد.

بازداشت (Deposition) به معنی چسبیدن ذرات به مواد آبخوان و حذف آنها از سامانه جریان می باشد. اصطلاح بازداشت بسیار کلی است و در مورد تمام کلوئیدها به کار می رود. این اصطلاح در مراجع مربوط به انتقال کلوئید معمولاً پس از واژه ی انتقال به کار می رود.

Phenrat و همکاران بیان می کنند که توزیع اندازه ذرات در مخلوط های NZVI یکنواخت نبوده، بلکه به صورت چند پراکنشی می باشد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹b). از این رو آنها در مطالعه خود برای روشن شدن اهمیت توزیع اندازه ی ذرات در انتقال و بازداشت ذرات NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت (از نوع پلی استایرن سولفونات (PSS))، این ذرات را به سه نوع توزیع ذاتی اندازه ذرات تفکیک نموده و آنها را با هم مقایسه نمودند. این گروه پژوهشی بیان می کنند که بزرگترین ذرات NZVI که به صورت دانه های متراکم می باشند، با هیچ اصلاح کننده ای پایدار نمی شوند و به سرعت به انباشته های پاره ای با اندازه میکرومتر انباشت (توده) می شوند، به طوری که این مساله برای NZVI عریان نیز مشاهده شده است. این جزء^{۹۵} مخلوط نشدنی در میان دانه های متراکم شده ی ته مانده ی^{۹۶} بزرگتر موجود در دوغاب چند پراکنشی^{۹۷} NZVI به جاذبه های مغناطیسی قوی نسبت داده شده است، طوری که نیروی جاذبه ی مغناطیسی با افزایش شعاع ذره، با توان ششم افزایش می یابد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸).

95 - Fraction

96 - Sintered

97 - Polydisperse NZVI slurry

۲-۸-۱- کاربرد نظریه فیلتراسیون کلوئید کلاسیک در پیش بینی میزان انتقال نانوذرات در

محیط های متخلخل

۲-۸-۱-۱- کلیات نظریه

عموماً رفتار انتقال و بازداشت (فیلتراسیون فیزیک و شیمیایی) ذرات کلوئیدی در محیط متخلخل اشباع دارای جذابیت قابل توجهی در فرآیندهای متعددی در سامانه های طبیعی و مهندسی می باشد. برای پیش بینی انتقال و سرانجام ذرات میکروبی، همچون باکتری، ویروس، تک یاخته ای^{۹۸} و همچنین آلاینده های مقید شده به کلوئید، یک میزان درک کم از فیلتراسیون ذره در محیط های زیر سطحی ضروری می باشد (Harvey و همکاران، ۱۹۹۱، Ryan و همکاران، ۱۹۹۶). در این راستا نظریه ی فیلتراسیون کلوئید^{۹۹} (CFT) به کار می رود (Torkzaban و همکاران، ۲۰۰۷)، که از آن با عناوین نظریه ی فیلتراسیون کلاسیک^{۱۰۰} (CFT) (Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴b) و نظریه ی فیلتراسیون بستر-تمیز^{۱۰۱} (CFT) یا بستر عمیق (Van Genuchten و Wierenga، ۱۹۷۶) نیز یاد شده است.

انتقال ذرات کلوئیدی از سیال موجود در منافذ به مجاورت دانه های فیلتر (جمع کننده^{۱۰۲}) معمولاً به وسیله سه مکانیسم توصیف می شود که عبارت از میان گیرش^{۱۰۳}، ته نشینی ثقلی^{۱۰۴} و پخشیدگی برونین^{۱۰۵} می باشند. انتقال ذرات به وسیله ی میان گیرش زمانی رخ می دهد که یک ذره ی در حال حرکت در طول یک مسیر جریان، به دلیل اندازه ی محدود جمع کننده با آن تماس پیدا می کند، ته نشینی ثقلی به ته نشینی ذرات با چگالی بیشتر از سیال، روی سطح جمع کننده برمی گردد. ذرات کوچکتر جنبش (پخشیدگی) برونین^{۱۰۶} را متحمل می شوند که می تواند منجر به تماس با دانه های جمع کننده گردد.

98 - Protozoa

99 - Colloid Filtration Theory

100 - Classical Filtration Theory

101 - Clean – bed Filtration Theory

102 - Collector

103 - Interception

7 - Gravity

105 - Brownian diffusion

106 - Brownian motion (diffusion)

Yao و همکاران (۱۹۷۱) اولین مدل فیلتراسیون آب را ارائه نمودند بطوری که در مدل آنها بیان می شود هر سه مکانیسم انتقال (گیرش، ته نشینی ثقلی و پخشیدگی برونین) قابل افزودن به هم هستند. با این حال مدل فیلتراسیون کلاسیک Yao و همکاران اثر اندرکنش های هیدرودینامیکی و نیروهای جاذبه جهانی و اندروالسی را در نظر نمی گرفت. از این رو پیش بینی دقیق از فیلتراسیون کلئید (یعنی دخیل شدن اندرکنش های هیدرودینامیکی و اندروالسی) می تواند با حل عددی رابطه همرفت-پخش (Convective-Diffusion) یا با استفاده از تحلیل خط سیر برای ذرات غیر برونین حاصل گردد (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۸، Tufenkji و همکاران، ۲۰۰۴a).

از آن جا که حل عددی معادله همرفت-پخش یا تحلیل خط سیر، سر راست نبوده و به آسانی برای استفاده در دسترس نیستند، یک رویکرد نیمه تجربی برای پیش بینی قابلیت فیلتراسیون، مفیدتر تشخیص داده شده است (Tufenkji و همکاران، ۲۰۰۴a). چنین معادله ی همبستگی نیمه تجربی برای قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی^{۱۰۷} (η) در فیلتراسیون بستر پر شده^{۱۰۸} (دانه ای) در ابتدا توسط Rajagopalan و Tien در سال ۱۹۷۶ با حل عددی معادله خط سیر برای ذرات غیر برونین شکل گرفت. اما از آن جا که این معادله (معادله RT) دارای نقطه ضعف هایی از جمله حذف اثر اندرکنش های هیدرودینامیکی و واندروالسی (کنترل شده توسط پخشیدگی برونین در بازداشت ذرات) می بود، لذا یک معادله همبستگی دقیق تر و کامل تر برای پیش بینی قابلیت جمع کننده ی تکی (η) در فیلتراسیون محیط متخلخل اشباع توسط Tufenkji و Elimelech (۲۰۰۴a) ارائه شد. این معادله بر اساس حل عددی دقیق معادله همرفت-پخش با در نظر گرفتن مکانیسم های حذف ذره و نیروهای اندرکنشی به دست آمد.

بر اساس فرضیه ی قابلیت افزودن که در ابتدا توسط Yao و همکاران (۱۹۷۱) ارائه و بعدها توسط Ruckenstein و Prieve (۱۹۷۳) تایید شد. قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی کل (η) توسط جمع زدن سهم هر یک از مکانیسم های انتقال شامل انتقال توسط پخشیدگی (η)، انتقال توسط میان گیرش (η)

107 - Single-Collector contact efficiency

108 - Packed bed

و انتقال ناشی از گرانش ($g\eta$) محاسبه شد. هر مکانیسم انتقال به صورت توابعی نمایی از پارامترهای بی بعد ضرب شده در هم در نظر گرفته شده است (به طور مثال $\mu_I = aN_R^b N_{pe}^c N_{vdw}^d$ که در آن a-d ثابت هستند). جزئیات مربوط به محاسبه ی سهم هر مکانیسم و خاموش کردن مکانیسم های باقی مانده در محاسبه ی نرخ کل بازداشت ذرات در مرجع Tufenkji و Elimelech (۲۰۰۴a) آمده است. در نهایت در مرجع مذکور، معادله ی همبستگی کلی برای قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی در بازداشت در محیط متخلخل اشباع، به صورت زیر ارائه شده است:

$$\eta_0 = 2.4 A_s^{\frac{1}{3}} N_R^{-0.08} N_{pe}^{-0.715} N_{vdw}^{0.052} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.24} N_G^{1.11} N_{vdw}^{0.053}$$

(۲-۲۶)

تعریف کلیه ی پارامترها در جدول (۲-۳) داده شده است.

جدول (۲-۳): تعریف پارامترهای دخیل در معادله ی همبستگی Tufenkji و Elimelech

پارامتر	نماد	توضیحات
قطر ذرات	Dp	مقدار متوسط وزنی برای ذرات
قطر جمع کننده	Dc	همان قطر دانه های خاک
سرعت برخورد	U	همان سرعت داری
ضریب پخش حجمی	D_{∞}	محاسبه از معادله ی Stock-Einstei
ویسکوزیته مطلق سیال	μ	برای آب در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد
ثابت بولتزمن	K_B	
دمای مطلق	T	
ثابت هاماکر	A	برای سیلیکا و اکسید آهن
چگالی ذره	ρ_p	
چگالی سیال	ρ_f	
شتاب گرانش	g	
تخلخل	f	همان ϵ

تحت شرایط مربوط به بیشتر سامانه های مایعات، قابلیت حذف جمع کننده ی تکی واقعی (η) از قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی^{۱۰۹} (η_o) پایین تر است، زیرا اندرکنش های کلوئیدی دافعه ای بین ذرات و دانه های جمع کننده وجود دارد (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۸). قابلیت حذف جمع کننده ی تکی واقعی اغلب به صورت حاصلضرب قابلیت چسبیدن (برخورد) تجربی^{۱۱۰} (α) و قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی بیان می شود:

$$= \alpha \eta_o \eta \quad (27-2)$$

قابلیت چسبیدن بیانگر بخشی از برخوردهای (تماس های) بین ذرات معلق و دانه های جمع کننده می باشد که منجر به چسبیدن می شوند. از آنجا که تئوری های رایج موجود برای پیش بینی قابلیت چسبیدن ناکافی می باشند (Ryan و Elimelech، ۱۹۹۶، Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴a)، معمول است که از آزمایش های ستون پر شده برای تعیین قابلیت چسبیدن برای شرایط فیزیکی-شیمیایی (یعنی ذرات معلق، محیط متخلخل و شیمی محلول) خاص استفاده می گردد، این کار با استفاده از رابطه ی (۲-۳۱) که در بخش بعدی ارائه خواهد شد، صورت می گیرد. وقتی انتقال کلوئیدی و میکروبی در محیط متخلخل اشباع در چارچوب معادله ی همرفت-پراکنش^{۱۱۱} مطالعه می شود (Ryan و Elimelech، ۱۹۹۶)، نرخ فیلتراسیون فیزیکی-شیمیایی اغلب توسط ضریب نرخ بازداشت ذرات (K) بیان می گردد. این مورد به وسیله ی رابطه ی زیر به قابلیت تماسی جمع کننده ی تکی (η_o) مربوط می گردد. (Harvey و Garbedian، ۱۹۹۱، Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴a، ۲۰۰۴b):

$$K = \frac{3}{2} \frac{(1-\varepsilon)}{d_c} V \alpha \eta_o \quad (28-2)$$

109 - Actual single – collector removal efficiency

110 - Empirical attachment (collision) efficiency

111 - Advection - dispersion

که در آن ε تخلخل محیط متخلخل، d_c قطر دانه های جمع کننده (مثلا ماسه) و V سرعت سیال منفذی^{۱۱۲} (سرعت واقعی، که برابر است با نسبت سرعت ظاهری^{۱۱۳} (داریسی) به تخلخل می باشد (U/ε)). معمولا در مدل سازی انتقال ذرات از سرعت واقعی استفاده می شود.

Tufenkji و Elimelech بیان نمودند که در نظریه ی فیلتراسیون کلاسیک (بستر تمیز) (CFT)^{۱۱۴}، حذف ذرات معلق توسط کینتیک مرتبه ی اول^{۱۱۵} بیان می شود که باعث می شود غلظت های ذرات معلق و نگه داشته شده به صورت نمایی با فاصله دچار واپاشی (Decay) گردند، اما آنها همچنین بیان نمودند که بازداشت برخی از ذرات میکروبی (مثلا باکتری و ویروس ها) با این نظریه هماهنگ نمی باشد (Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴b). در این مرجع بیان شده است که انتقال ذرات کلوئیدی از میان محیط متخلخل همگن اشباع می تواند با به حساب آوردن همرفت، پراکندگی هیدرودینامیکی و بازداشت (فیلتراسیون) ذرات توصیف گردد.

برای غلظت نسبتا پایین و مقاومت یونی متوسط که اثرات انسداد^{۱۱۶} و بندآمدگی^{۱۱۷} مهم نبوده و رهایی^{۱۱۸} ذره معمولا قابل چشم پوشی است، می توان غلظت ذرات فاز سیال $C(x,t)$ و ذرات نگه داشته شده $\bar{C}(x,t)$ را در عمق ستون x و زمان t توسط معادله ی همرفت-پراکنش یک بعدی با جمله ی بازداشت جنبشی مرتبه ی اول^{۱۱۹} توصیف نمود (Grolmund و همکاران، ۱۹۹۹):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2-29)$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = KC \quad (2-30)$$

در این جا V سرعت سیال منفذی ذره، D ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی، ε تخلخل موثر، ρ_b چگالی حجمی متخلخل و K ضریب نرخ بازداشت ذره می باشد، که توسط رابطه ی (۲-۲۸) محاسبه شده است.

112 - Interstitial fluid velocity

113 - Approach velocity

114 - Classical Filtration Theory

115 - First-order kineticd

116 - Blocking

117 - Ripening

118 - Release

119 - First-order kinetic deposition

۲-۸-۱-۳- انتقال نانوذرات آهن در غلظت پایین ذرات

از آن جا که مکانیسم های حاکم بر انتقال نانوذرات آهن در غلظت پایین ذرات و غلظت بالای ذرات با هم متفاوت هستند، لذا در این پژوهش هر مورد در یک بخش جداگانه مورد بررسی قرار می گیرد. غلظتهای پایین تر از ۱g/l مثل ۰/۳g/l و ۰/۰۳g/l که در مطالعات Phenrat و همکاران مورد استفاده قرار گرفته است غلظت پایین محسوب می شوند. در این غلظت فرضیات مدل های فیلتراسیون بستر عمیق^{۱۲۰} ارضا می شوند، بنابراین C/C₀ در تراز ثابت^{۱۲۱} منحنی های رخنه تجربی^{۱۲۲} (یعنی قسمت تخت اوج این منحنی ها) می تواند جهت محاسبه ی قابلیت چسبیدن آزمایشی^{۱۲۳} با استفاده از رابطه ی زیر مورد استفاده قرار گیرد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۸، Phenrat و همکاران ۲۰۰۹a، ۲۰۱۰c):

$$\alpha = -Ln(C/C_0) \frac{4a_c}{3(1-\epsilon)\eta_0 L} \quad (2-31)$$

که در آن L عمق بستر، a_c شعاع متوسط جمع کننده (دانه های بستر، مثلاً ماسه ی سیلیکا)، ε تخلخل موثر (پوکی) محیط بستر تمیز، و η₀ قابلیت تماسی با یک جمع کننده تکی است و با استفاده از رابطه ی همبستگی Tufenkji و Elimelech محاسبه می گردد (Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴a). این رابطه که هم در زمینه ی ادبیات انتقال کلئید در محیط متخلخل و هم در زمینه ی انتقال نانوذرات آهن در زیرزمین بسیار معروف شده است، در بخش قبلی از این فصل با جزئیات کامل شرح داده شده است. مقدار قابلیت چسبیدن آزمایشی α_{exp} برای تمام توزیع های اندازه ی ذرات اصلاح شده با پلی الکترولیت برابر با مقدار تقریباً مشابهی به دست آمده است (یعنی مقادیر log α_{exp} از تقریباً ۲- تا ۲/۶-)، که اشاره می کند در غلظت پایین ذرات، خصوصیات بازداشت برای تمام ذرات اصلاح شده با پلیمر بدون توجه به توزیع اندازه ذرات یا مغناطیسی بودن آنها مشابه بوده است (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹b). این نتایج آزمایشگاهی بیان می کنند که در غلظت پایین ذرات هیچ کدام از اثرات انباشت ذرات در محیط متخلخل و اثرات بندآمدگی^{۱۲۴} محیط متخلخل قابل ملاحظه نبوده اند و این که انتقال نانوذرات اصلاح

120 - Deep bed filtration models

121 - Plateau

122 - Breakthrough

123 - Experimental attachment efficiency

124 - Ripening

شده با PSS در غلظت پایین تنها با اندرکنش ذره-جمع کننده، همانند آنچه که توسط نظریه ی فیلتراسیون پیشنهاد شده است، کنترل می گردد. اثر قابل چشم پوشی اندازه ی ذره روی بازداشت در فیلتراسیون بستر تمیز، تحت شرایط ناسازگار (unfavorable) بازداشت با نظریه هماهنگ می باشد (Elimelech و O'melia، ۱۹۹۰، Elimelech، ۱۹۹۲، Tufenkji و Elimelech، ۲۰۰۴b، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹b و ۲۰۱۰b).

لازم به توضیح است در بخش ۲-۳-۱ مربوط به پایداری NZVI در خارج از محیط متخلخل بود از انعقاد (ژله ای شدن) مخلوط سخن به میان آمد، اما در محیط متخلخل معمولاً به بندآمدگی^{۱۲۵} منافذ، انسداد^{۱۲۵} منافذ، بلوکه شدن^{۱۲۶} و همچنین بسته شدن^{۱۲۷} اشاره می شود. از این پدیده ها معمولاً زمانی سخن به میان آمده است که تزریق NZVI عریان به زیرزمین در مقیاس اجرایی صورت گرفته باشد و تحرک بسیار پایین ذرات به بسته شدن منافذ نسبت داده است (Johnson و همکاران، ۲۰۱۰). از سوی دیگر با افزایش دادن ضخامت لایه ی پلیمری می توان از بروز این مشکلات جلوگیری نمود. به طوری که در مطالعه ی صورت گرفته توسط گروه پژوهشی Phenrat و همکاران (۲۰۱۰c)، روی انتقال نانوذرات آهن نوع MRNIP2 و نوع RNIP پوشش شده با PSS با ضخامت لایه پلیمری به ترتیب ۷۰ و ۳۰ نانومتر، در یک محفظه ی دو بعدی ناهمگن، مشاهده شد که پدیده ی بسته شدن منافذ در هنگام انتقال ذرات MRNIP2 با ضخامت لایه پلیمری ۷۰ nm رخ نداده اما برای ذرات RNIP پوشش شده با PSS با ضخامت لایه پلیمری ۳۰ nm بسته شدن منافذ رخ داده است.

همچنین در مطالعه ی مذکور که محور اصلی آن انتقال ذرات MRNIP2 بود مشاهده شد که بخش قابل توجهی از این ذرات (۲۰٪ از وزن) در محیط متخلخل بازداشت شدند. ویژگی های متفاوت منحنی رخنه تجربی^{۱۲۸} ذرات MRNIP2 در غلظت پایین ذرات در مقایسه با انتقال در غلظت بالای ذرات بیانگر حاکم بودن مکانیسم های مختلف بازداشت می باشد. از نظر فرضی، انتقال در غلظت پایین ذرات فقط

125 _ Clogging

126 _ Blocking

127 - Pore plugging

128 _ Breakthrough

توسط بازداشت ذرات محدود می شود در حالی که انتقال در غلظت بالا توسط انباشت و بازداشت پس از آن و حتی بسته شدن منافذ محیط متخلخل محدود می شود، با وجود این، MRNIP2 در 3g/L از MRNIP2 در $0/3\text{g/L}$ بیشتر عبور نموده است. بیان شده است که احتمالاً MRNIP2 در 3g/L به صورت انباشته های شلی بازداشت شده اند که می توانند به وسیله نیروی برشی سیال در طول جریان آب با فشار شکسته و جدا شوند، حال آن که MRNIP2 در $0/3\text{g/L}$ به صورت ذرات تکی توسط بازداشت به طور اساسی به دانه های ماسه چسبیده می شود و جدا شدن را مشکل تر می سازد (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰c). اصولاً خواص مهم ژئوشیمی/ژئوفیزیکی محیط زیرزمینی عبارت از شیمی محلول (یعنی مقاومت یونی و ظرفیت گونه های یونی)، اندازه ی جمع کننده و سرعت تراوش^{۱۲۹} می باشند. تاثیر این پارامترها روی بازداشت و تحرک NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در غلظت های پایین ذرات (30mg/L) که در آن اثرات انباشت حداقل است گزارش شده است (Saleh، ۲۰۰۸، ۲۰۰۷). چنان که بیان خواهد شد این پارامترها انتقال NZVI در غلظت های بالا را نیز که در آنها دانه ای شدن رخ می دهد، تحت تاثیر قرار می دهند.

۲-۸-۱-۴- انتقال نانوذرات آهن در غلظت بالای ذرات

۲-۸-۱-۴-۱- عوامل موثر در انتقال نانوذرات آهن در غلظت بالای ذرات

موفقیت در رفع آلودگی درجا با استفاده از NZVI اصلاح شده با پلیمر به توانایی رساندن مخلوط های NZVI به مناطق آلوده در غلظت بالا (۱ تا ۲۰ گرم در لیتر) بستگی دارد. اگر چه چندین گروه پژوهشی انتقال و بازداشت ذرات در محیط متخلخل را در غلظت بالا مورد مطالعه قرار داده اند (Cantrell و همکاران، ۱۹۹۷، Schrick و همکاران، ۲۰۰۴، Kanel و همکاران، ۲۰۰۷b و ۲۰۰۷a، Bradford و Bettachar، ۲۰۰۶، Bradford و Torkzaban، ۲۰۰۸، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹b) اما باز هم یک درک کمی و اصولی از فاصله های انتقال در زیرزمین برای دوغاب های غلیظ (۱ تا ۲۰ گرم در لیتر) NZVI اصلاح شده با پلیمر وجود ندارد. با این حال Phenrat و همکاران (۲۰۱۰a) تلاش نمودند تا با استفاده از

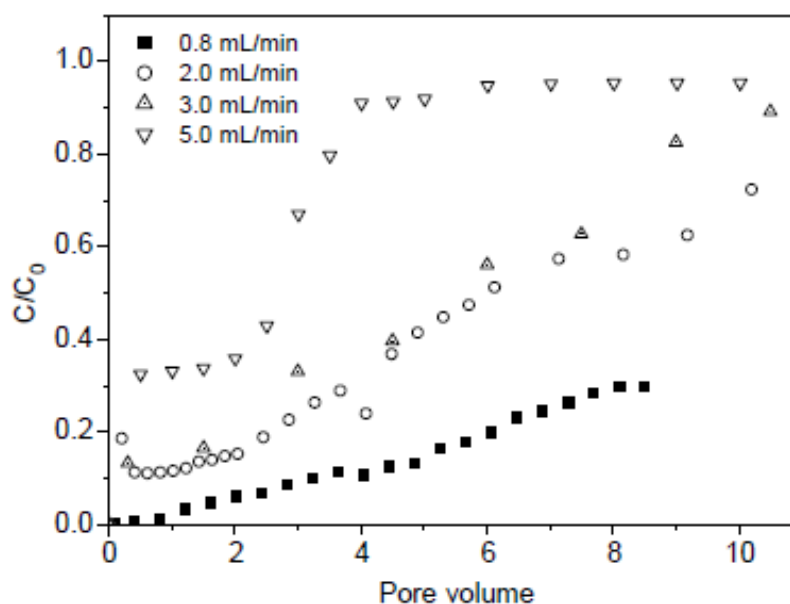
یک رویکرد تجربی، پارامترهای مهم حاکی بر انباشت و بازداشت (قابلیت چسبیدن) NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت را در غلظت بالای ذرات به هم ارتباط دهند. برای مخلوط های غلیظ NZVI اصلاح شده با پلیمر هم اندرکنش ذرات (انباشت) و هم اندرکنش ذره-جمع کننده (بازداشت) انتقال آن را در محیط متخلخل تحت تاثیر قرار می دهد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a).

انباشت و بازداشت NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در محیط متخلخل ممکن است توسط خواص سطحی ذرات NZVI و خواص حجمی (Bulk) آن، ژئوشیمی زیرزمین و هیدرودینامیک (سرعت تزریق) کنترل گردد. خواص مهم ذرات ممکن است شامل توزیع اندازه ی ذرات، میزان Fe^0 و خواص لایه ی جذب شده ی پلیمری باشد. لایه های پلی الکترولیت جذب شده روی NZVI، دافعه ی الکترواستریک را فراهم می آورند که انباشت و بازداشت ذرات را کاهش می دهند (Kanel و همکاران،

۲۰۰۸، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a، ۲۰۰۷، ۲۰۰۸)، که هر دوی آنها نهایتاً جاگذاری NZVI را در زیرزمین تحت تاثیر قرار می دهند. مهم تر آن که، ذرات NZVI همراه با پلی الکترولیت جذب شده با قطر بزرگتر از حدود ۲۰ nm در چاه انرژی مینیمم ثانویه ی کم عمق دچار انباشت می شوند (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸) که با سادگی بیشتری نسبت به ذرات انباشت شده در مینیمم اولیه می توانند جدا شوند (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a). بنابراین تحویل NZVI اصلاح شده با پلیمر به برش سیال، که تابعی از سرعت آب منفذی می باشد بستگی دارد، طوری که می تواند انباشته های NZVI را شکسته و انتقال را افزایش دهد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a). در قسمت های بعدی با استفاده از نظریه ی فیلتراسیون اثر هر یک از عوامل موثر در انتقال NZVI با غلظت بالا، روی قابلیت برخورد (α)، به طور کامل شرح داده می شود.

۲-۸-۱-۴-۲- اثر سرعت برخورد

برای مخلوط NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در غلظت بالای ذرات و اندازه ی جمع کننده و مقاومت یونی ثابت، هر چه سرعت برخورد بالاتر رود، قابلیت چسبیدن مشاهداتی کمتر می شود، یعنی قابلیت انتقال بالاتر می رود. بطور مثال در پژوهش Choi و Kanel با ثابت نگهداشتن سایر پارامترهای تاثیرگذار (همانند طول ستون آزمایش، شدت یونی، میزان اسید پلی اکریلیک مصرفی، ...) به بررسی تاثیر نرخ شدت جریان بر روی انتقال مخلوط NZVI اصلاح شده پرداخته شده است. این آزمایش در نرخ شدت جریان های متفاوت تکرار شده و نتایج در قالب نمودار شکل (۲-۶) ارائه شده است. همانطور که در نمودار دیده می شود با افزایش نرخ شدت جریان عبوری از ستون آزمایش میزان انتقال مخلوط NZVI اصلاح شده افزایش یافته است. بایستی توجه داشت که این روند با نظریه ی فیلتراسیون کلاسیک در تناقض است که در آن ادعا می شود قابلیت چسبیدن مستقل از سرعت برخورد می باشد (Elimelech, ۱۹۹۲، Kanel و همکاران، ۲۰۰۷b).



(experimental conditions: NZVI: 5 g/L; surfactant: 0.6%; flow: 0.8–5.0 mL/min; and pH: 7)

شکل شماره (۲-۶) منحنی تغییرات انتقال نانوذرات تثبیت شده مبتنی بر تغییر شدت جریان عبوری از لوله (Kanel و همکاران،

(۲۰۰۷b)

با این حال، این یافته ها می توانند با فرض یک مدل مفهومی انباشت و بازداشت متعاقب آن، چنان که اخیراً پیشنهاد شده است، توضیح داده شود (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a). این مدل مفهومی که در شکل (۷-۲) به تصویر کشیده شده است فرض می کند انباشته های پایدار، در محیط متخلخل به سرعت تحت مینیمم ثانویه برای اندرکنش ذره-ذره یا ذره-خوشه^{۱۳۰} شکل می گیرند. اندازه ی انباشته ها نتیجه ی تعادل بین جاذبه های واندروالسی و مغناطیسی بین ذرات NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت، نیروهای دافعه ی الکترواستیک پلی الکترولیت جذب شده و نیروهای برش القا شده از سوی سیال موجود در فضاهای منفذی می باشد. سپس انباشته ها انتقال یافته و توسط یک جمع کننده (همچون دانه های ماسه بستر) بازداشت می شوند. اندازه ی انباشته های بزرگتر، قابلیت چسبیدن بالاتری را حاصل می نماید، زیرا اثر نیروی درگ (Drag) ناشی از جریان سیال (که جدا شدگی را افزایش می دهد) از نیروی چسبندگی^{۱۳۱} کمتر است، که این نیروی چسبندگی، وقتی که اندازه ی انباشته ها/ذرات افزایش یابد، چسبیدن^{۱۳۲} ذرات را بیشتر می کند (Torkzaban و همکاران، ۲۰۰۷، Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a).

در سرعت های برخورد بالاتر، برش سیال انباشته زدایی NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت را افزایش داده و اندازه ی دانه های متراکم پایدار تشکیل یافته در میدان جریان کمتر از دانه های هستند که در سرعت پایین تشکیل شده اند. انباشته های با اندازه ی کوچکتر در یک چاه (انرژی) مینیمم ثانویه ی کم عمق تر بازداشت می شوند و با سادگی بیشتری نسبت به انباشته های بزرگتر انباشته زدایی می گردند. سرعت نفوذ بالاتر نیز منجر به نیروی درگ بالاتر می شود که باعث افزایش بیشتر جدایی انباشته های بازداشت شده می گردد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a).

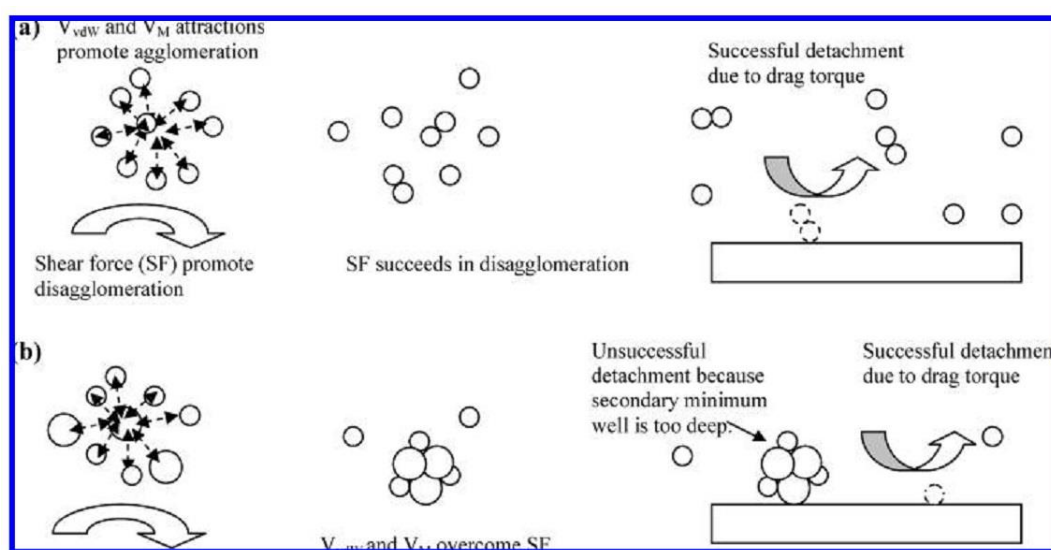
یک اثر مشابه سرعت روی جدایی انواع کلوئیدها در محیط متخلخل، حتی بدون انباشت ذرات گزارش شده است (Torkzahan و همکاران، ۲۰۰۷). اثر سرعت برخورد روی ضریب چسبندگی (α) می تواند

130 - Particle - cluster

131 - Adhesive

132 - Attachment

نتیجه ی کینتیک انباشت و بازداشت نیز باشد. در سرعت برخورد بالا، زمان ماند در ستون^{۱۳۳} کم است، که باعث زمان محدود برای انباشت و چسبیدن می گردد. مقیاس زمانی تئوریک مورد نیاز برای دستیابی به انباشت ذرات در حالت پایدار و در غلظت بالای ذرات (۶ g/L) از مرتبه ی ثانیه است (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a) و بسیار کمتر از زمان ماند در ستون برای هر سرعت برخورد (در بازه ی ۷/۷ تا ۳۸ دقیقه) مورد استفاده در مطالعات صورت گرفته در این زمینه توسط Phenrat و همکاران (۲۰۱۰a) می باشد. بنابراین پایین آمدن α در سرعت برخورد بالاتر می تواند ناشی از زمان ناکافی برای چسبیدن به سطح جمع کننده نیز باشد. البته این مساله هنوز به صورت آزمایشگاهی اثبات نشده است (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a). به طور خلاصه با فرض انباشت و بازداشت متعاقب آن، سرعت نفوذ بالاتر منجر به افزایش انباشته زدایی و جدایی NZVI شده که این دو عامل منجر به قابلیت چسبیدن مشاهداتی پایین تر و قابلیت انتقال بیشتر NZVI اصلاح شده با پلیمر در محیط متخلخل می گردند.



شکل (۲-۷): مدل مفهومی انباشت مخلوط های RNIP اصلاح شده با PSS و به دنبال آن بازداشت خوشه ها (Phenrat و

همکاران، ۲۰۰۹a).

(Clusters) تحت مینیمم ثانویه، این مدل تعادل نیروی برشی (که تابعی از سرعت سیال می باشد) و انرژی جاذبه ی کل بین ذرات و یا دانه های متراکم (که تابعی از مقاومت یونی، جاذبه ی واندروالسی، جاذبه ی مغناطیسی و دافعه ی الکترواستریک می

¹³³ از طریق آزمایشات ستون برآورد می گردد. α - همان طور که قبلا بیان شد

باشد) را روی انباشت و جدایی همراه با تعادل در مینیمم ثانویه بین خوشه ها و جمع کننده و گشتاور درگ روی چسبیدن و جدایی را در نظر می گیرد: (a) کوچکترین ذرات چند پراکنشی با میزان Fe^0 پایین و (b) ذرات چند پراکنشی بزرگتر با میزان Fe^0 بالاتر.

۲-۸-۱-۴-۳- اثر مقاومت یونی و گونه های کاتیونی

برای یک اندازه ی جمع کننده ی ثابت و نوع کاتیون پیش زمینه ی ثابت، افزایش مقاومت یونی، قابلیت چسبیدن را افزایش داده و انتقال را کاهش می دهد که با موارد مورد انتظار از دانش کلئید و نظریه ی CFT مطابقت دارد (Saleh و همکاران، ۲۰۰۸). فاکتورهای یکسانی که بازداشت NZVI را افزایش می دهند، انباشت آن را نیز افزایش می دهند، که منجر به اندازه های انباشته های پایدار می گردند. هر چه غلظت الکترولیت بالاتر رود، اندازه ی انباشته های پایدار تشکیل یافته بزرگتر شده و چاه مینیمم ثانویه بین انباشته های بازداشت شده و جمع کننده عمیق تر می گردد. این دو اثر منجر به جابه جایی ضعیف می شوند که به طور آزمایشگاهی نیز با افزایش مقاومت یونی، مشاهده شده است (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a).

۲-۸-۱-۴-۴- اثر اندازه ی جمع کننده

میزان چسبندگی (α) برای انتقال مخلوط غلیظ NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت از میان محیط متخلخل با سرعت برخورد متوسط و نوع کاتیون و مقاومت یونی ثابت، با افزایش اندازه ی جمع کننده افزایش می یابد. این روند با نظریه ی فیلتراسیون کلاسیک کلئیدها در تناقض است که پیش بینی می کند α باید با افزایش اندازه ی جمع کننده، به دلیل مساحت سطوح کمتر برای بازداشت، کاهش یابد (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۰). این تناقض می تواند با در نظر گرفتن اثر نیروهای هیدرودینامیک روی انباشت (یا انباشته زدایی) و بازداشت (یا جدایی) چنان که اخیرا پیشنهاد شده است توضیح داده شود (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a). برش سیال محلی در منافذ محیط متخلخل می تواند هر دوی انباشت و انباشته زدایی را تحت تاثیر قرار دهد. با فرض مدل لوله ی محدود شده^{۱۳۴} برای فضای وسیع بین جمع کننده ها در محیط متخلخل، نرخ برش ظاهری^{۱۳۵} (γ_s با بعد S^{-1}) برای هر قطر منفذی که

134 - Constricted tube model

135 - Apparent shear rate

روی دانه های متراکم عمل می کند توسط Bergendahl و Grasso ارائه شده است (Bergendahl و Grasso، ۲۰۰۰):

$$\gamma_s = \frac{32Q}{\pi d_{eff}^3 N_{pore}} \quad (32-2)$$

که در آن:

Q نرخ جریان حجمی کل در محیط متخلخل، N_{pore} تعداد منافذ در مقطع عرضی ستون و d_{eff}^3 قطر موثر منفذ است، که این دو مورد را می توان با روابط (۳۳-۲ تا ۳۵-۲) تعیین نمود:

$$N_{pore} = \frac{A_{column} \varepsilon}{\frac{\pi}{4} d_{eff}^2} \quad (33-2)$$

$$d_{eff} = \frac{d_{ec}}{0.47} \quad (34-2)$$

$$d_{eff} = \frac{d_c}{2.57} \quad (35-2)$$

که در این روابط d_{ec} قطر معادل، A_{column} مساحت مقطع عرضی ستون محدود شده و d_c قطر متوسط جمع کننده ها می باشد. با توجه به معادلات (۳۳-۳) تا (۳۵-۳) می توان استنتاج کرد که برای یک سرعت برخورد یکسان، هر چه قطر متوسط جمع کننده ها کمتر شود، برش ظاهری در منافذ بالاتر می رود و این برش انباشته زدایی را افزایش می دهد. بنابراین برای خواص لایه ی جذب شده، مقاومت یونی و سرعت تراوش یکسان، اندازه ی انباشته های پایدار تشکیل یافته در محیط متخلخل پر شده با جمع کننده های با قطر کوچک، باید کوچکتر از محیط متخلخل پر شده با جمع کننده های با قطر بزرگتر باشد، زیرا بزرگی برش محلی در منافذ بالاتر است. انباشته های با اندازه ی کوچکتر تشکیل شده در دانه های جمع کننده ی با اندازه ی کوچکتر، از انباشته های با اندازه ی بزرگتر تشکیل شده برای دانه های جمع کننده ی بزرگتر، بیشتر انتقال می یابند (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a).

برش سیال علاوه بر اثر نهادن بر اندازه ی انباشته های تشکیل یافته، می تواند بازداشت و جدایی را نیز تحت تاثیر قرار دهد (Torkzaban و همکاران، ۲۰۰۷، Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a). گشتاور درگ هیدرودینامیکی عمل کننده روی انباشته های بازداشت شده ی NZVI بر روی جمع کننده های با اندازه ی بزرگتر در مقایسه با جمع کننده های با اندازه ی کوچکتر، به طور محلی پایین تر است،

این در حالی است که گشتاور چسبندگی^{۱۳۶} (چسبیدن)^{۱۳۷} که از چاه مینیمم ثانویه (نیروهای DLVO) نشئت می گیرد تحت تاثیر برش سیال نمی باشد. بنابراین برای اندازه ی انباشته ی ثابت، احتمال جدایی برای جمع کننده های با اندازه ی کوچک در مقایسه با جمع کننده های با اندازه ی بزرگ بالاتر است. به طور خلاصه برای انتقال سوسپانسیون های نانوذرات غلیظ با انباشت و بازداشت قابل برگشت و در یک سرعت برخورد ثابت، جمع کننده های با قطر کوچک نیروی برش متوسط را روی ذرات بازداشت شده افزایش داده و انباشته زدایی و جدایی را افزایش می دهند، که نتیجه ی آن قابلیت انتقال بالاتر در محیط متخلخل می باشد. البته بایستی توجه نمود این بحث برای محیط متخلخل همگن یک بعدی (ستون آزمایش) مطرح شده است که در آن سرعت برخورد ثابت است، حال آن که در محیط های ناهمگن با مسیرهای جریان ترجیحی غیر یکنواخت دیگر چنین نخواهد بود. به طوری که در مطالعه ی (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a) که انتقال ذرات MRNIP2 در یک محیط دوبعدی ناهمگن را بررسی نمودند، مشاهده شده است که این ذرات عمدتاً در نواحی ماسه ی ریزدانه بازداشت شده است. البته سرعت در این نواحی پایین بوده و لذا برش هیدرودینامیکی نیز پایین بوده است.

۲-۸-۱-۴-۵- اثر نوع اصلاح کننده و خواص لایه ی جذب شده

هر اصلاح کننده به دلیل سطح اضافی^{۱۳۸} مختلف و ضخامت لایه ی جذب شده ی مختلف حساسیت مختلفی را نسبت به تغییرات مقاومت یونی، اندازه ی جمع کننده و سرعت تراوش دارد، و منجر به تغییر در انرژی اندرکنش ذره-جمع کننده (بازداشت) و ذره-ذره (انباشت) می گردد. ضخامت لایه ی پلی الکترولیت جذب شده و سطح اضافی باعث به وجود آمدن دافعه های الکترواستریک می شود که کاهش انباشت و بازداشت رادر پی دارد (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۸، ۲۰۰۹a، Saleh و همکاران، ۲۰۰۸). اهمیت خواص لایه ی جذب شده در سرعت برخورد پایین و برای جمع کننده های بزرگتر بیشتر است، زیرا نیروی برشی و گشتاور درگ که انباشته زدایی و جدایی را افزایش می دهند، برای این شرایط در

136 - Adhesive

137 - Attachment

138 - Surface excess

پایین ترین مقدار قرار دارد. در شرایطی که برش سیال و درگ بالا هستند، یعنی در d_c کوچک و سرعت برخورد بالا، تاثیر گونه ی اصلاح کننده و خواص لایه ی جذب شده کمتر است (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a).

۲-۸-۱-۴-۶- روابط همبستگی جایگزین در غلظت بالای ذرات

۲-۸-۱-۴-۱-۶- مباحث مربوط به کاربرد نظریه ی فیلتراسیون در غلظت بالای ذرات

در بخش قبلی تاثیر مهمترین پارامترهای هیدروژئوشیمی و ذره ای روی انتقال NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در غلظت بالای ذرات، با فرض معتبر بودن نظریه ی CFT (فیلتراسیون کلاسیک)، به صورت کیفی مورد بحث قرار گرفت. با این حال، انباشت مورد انتظار ناشی از جاذبه ی قوی مغناطیسی ذرات NZVI و فراوانی برخورد بالا برای مخلوط های غلیظ NZVI بیان گر این است که نظریه ی CFT ممکن است در حقیقت برای برآورد کیفی قابلیت چسبیدن α ، برای مخلوط های غلیظ NZVI غیر قابل اعتماد باشد. شواهد نشان می دهد که مدل CFT برای انتقال NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت به دلیل وابستگی α_{ef} به سرعت تراوش و همچنین وابستگی معکوس بین اندازه ی جمع کننده و α_{ef} مشاهداتی نامناسب است. در واقع انباشت در طی انتقال اندازه ی ذرات منتقل شونده را افزایش داده و این امر مقادیر هر دوی η_o و α_{ef} را به دلیل میان گیرش و ته نشینی ثقلی بیشتر برای ذرات با چگالی بالا همچون NZVI ($\sim 6\text{g/cm}^3$) تغییر می دهد. (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a)

بنابراین CFT نمی تواند جهت پیش بینی دقیق انتقال NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در غلظت بالای ذرات در محیط متخلخل مورد استفاده قرار گیرد. از این رو Phenrat و همکاران اقدام به اصلاح نظریه ی CFT نمودند تا انباشت در حالت ثابت و بازداشت متعاقب انباشته های تشکیل یافته را به حساب آورده و مدلی برای پیش بینی α ارائه نمایند. (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a)

۲-۸-۱-۴-۶-۲- روابط همبستگی در غلظت بالا

برای سیستمی که به یک اندازه ی انباشته ی ثابت (d_{agg}) رسیده است، قابلیت حذف جمع کننده ی تکی مشاهده شده (η') برای انباشته در یک محیط متخلخل، نتیجه ای از انتقال و چسبیدن انباشته بوده و به صورت آزمایشگاهی از C/C_0 قسمت صاف اوج منحنی رسوخ به صورت زیر تعیین می گردد:

$$\eta' = -Ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \frac{4a_c}{3(1-\varepsilon)L} = \eta'_o \alpha' \quad (۳۶-۲)$$

در صورتی که طرفین معادله ی فوق را بر η'_o تقسیم نماییم معادله (۳-۱) به دست می آید، به عبارت دیگر معادله ی فوق با معادله ی متناظر آن در غلظت پایین ذرات (نظریه ی فیلتراسیون کلاسیک) دقیقاً یکسان است. تنها بایستی توجه نمود که علامت پریم^{۳۹} روی η'_o ، α' جهت تمایز بین نظریه ی فیلتراسیون که فرض می کند دانه ای شدن وجود نداشته باشد و نظریه ی فیلتراسیون اصلاح شده ی ارائه شده توسط Phenrat و همکاران که فرض می کند انباشت به سرعت به حالت ثابت رسیده می باشد. هر دوی η'_o و α' توابعی از d_{agg} بوده و با استفاده از روابط همبستگی زیر تعیین می گردند (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰a):

(۳۷-۲)

$$\eta'_o = \left[\frac{67.39 H^{0.05} A_s^{1/3}}{(K_B K^{-0.66}) d_c^{0.63} u_s^{0.72}} \right] d_{agg}^{-0.796} + \left[\frac{0.985 H^{0.12} A_s}{u_s^{0.12} d_c^{1.68}} \right] d_{agg}^{1.425} + \left[\frac{3.16 \times 10^{-5} H^{0.05} d_c^{0.24}}{(K_B K^{0.05}) u_s^{1.11}} \right] d_{agg}^{1.98}$$

$$\alpha' = \left[\frac{6.29 \times 10^7 H^{0.39} u_s^{0.68} \eta_v^{0.88} M_w^{0.10}}{\rho_{poly}^{0.10} \tau^{0.10} d_M^{0.20} (\zeta_p^2 \zeta_g^2)} \right] \quad (۳۸-۲)$$

نمادها، تعریف ها و واحدهای کلیه ی پارامترهای روابط فوق در جدول (۴-۲) آمده است. معادله ی (۲-۳۷) از معادله ی (۲-۲۶) اشتقاق یافته است اما در آن به جای اندازه ی اولیه ی ذرات، از d_{agg} استفاده می گردد، تا انتقال d_{agg} را توسط پخشیدگی، میان گیریش و گرانش بیان کند.

معادله ی (۲-۳۸) مخصوص انتقال ذرات NZVI با چگالی 6 g/cm^3 در آب می باشد. یک رابطه ی تجربی با استفاده از تحلیل رگرسیون از یک سری از داده های ستون توسط Phenrat و همکاران برای پیش

بینی اندازه ی انباشته ی بی بعد (d_{agg} / d_p) به صورت زیر پیشنهاد شده است (Phenrat و همکاران،

۲۰۱۰a):

$$\frac{d_{agg}}{d_p} = 4.24 * 10^{-15} \frac{\mu_o^{1.28} M_s^{2.55} M_w^{0.10}}{\eta_p^{2.26} N_{avo}^{0.3} d_{MVO}^{1.2} [NaCl]^{0.3} * 0.2} \quad (39-2)$$

نماد، تعریف و واحد پارامترهای رابطه ی فوق نیز در جدول (۴-۲) آمده است. واحدهای تجربی ثابت در

معادله ی (۳۹-۲)، به صورت $Kg^{-0.88} m^{4.13} mol^{-0.3}$ می باشد. معادله ی (۳۹-۲) امکان پیش بینی d_{agg}

تشکیل یافته در محیط متخلخل را در طی انتقال NZVI اصلاح شده با پلیمر در غلظت بالای ذرات فراهم

می آورد.

جدول (۴-۲): تعریف پارامترهای موجود در معادلات (۳۸-۲) تا (۴۰-۲)

نماد	توضیح
μ	نفوذپذیری مغناطیسی در خلا برابر $1/25 \times 10^{-6}$
Ms	مغناطیسی اشباع (A/m)
Mw	وزن مولکولی اصلاح کننده ی سطح پلیمری (kg/mol)
$V\eta$	لزجت سیال
Navo	عدد آووگادرو
Dmo	ضخامت لایه ی پلیمری تعیین شده از تحلیل Ohshima
Nacl	غلظت NaCl بر حسب (mol / m^3)
Dagg	اندازه ی پایدار دانه های تشکیل شده
As	پارامتر وابسته به تخلخل
H	ثابت هاماکر برای سیلیکا و اکسید آهن
$'0\eta$	فراوانی برخورد جمع کننده ی تکی برای انباشته
p_{poly}	چگالی پلیمر جذب شده (kg / m^3)
Γ	غلظت سطح اضافی (kg / m^3)
dM	ضخامت لایه ی جذب شده (m)
$p\zeta$	پتانسیل زتای ذرات (V)
$g\zeta$	پتانسیل زتای جمع کننده (V)
$'\alpha$	قابلیت چسبیدن برای انباشته

لازم به ذکر است که در معادله ی (۳۷-۳) و (۳۸-۲) ثابت هاماکر H ، جاذبه ی واندروالسی را تحت تاثیر قرار می دهد، در حالی که U_s و η_v نیروی هیدرودینامیک و Γ ، d_m ، p_{poly} ، M_w ، ζ_p و $g\zeta$ دافعه های الکترواستریک را تحت تاثیر قرار می دهند (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰b).

۲-۸-۱-۴-۶-۳- نحوه ی کاربرد روابط همبستگی در غلظت بالا

مجموعه معادلات (۳۶-۲ تا ۳۸) طبق ادعای Phenrat و همکاران می توانند به عنوان ابزاری برای طراحی اولیه ی راهکارهای انتقال NZVI اصلاح شده با پلی الکترولیت در غلظت بالای ذرات در محیط متخلخل مورد استفاده قرار گیرند، به گونه ای که با استفاده از تخمین سرعت برخورد، اندازه ی دانه ها و مقاومت یونی، می توان خواص ذرات NZVI (اندازه ی ذرات، میزان Fe^0) و خواص لایه های پلی الکترولیت جذب شده (ضخامت لایه و سطح اضافی) را برآورد نمود. کاربرد این مجموعه از معادلات به این صورت است که ابتدا با استفاده از معادله ی (۳۹-۲) اندازه ی ظاهری متوسط انباشته های پایدار تشکیل یافته در سامانه برآورد شده، سپس با استفاده از معادلات (۳۷-۲ و ۳۸-۲) مقادیر η_0 و α به ترتیب به جای η و α ، فاصله ی انتقال L برای یک C/C_0 مطلوب می توان محاسبه نمود (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰b).

۲-۸-۱-۴-۶-۴- محدودیت های روابط همبستگی در غلظت بالا

با این که روابط شرح داده شده طبق ادعای ارائه دهندگان آنها مجموعه ی بزرگی از آزمایش های ستون صورت گرفته روی NZVI را که منتشر شده اند در برمی گیرند، اما هنوز برخی پارامترهای مربوطه شامل غلظت ذرات و شکل جمع کننده ی ماسه ارزیابی نشده اند. غلظت ذرات مقدار کینتیک انباشت/بازداشت را تحت تاثیر قرار می دهد (Elimelech و همکاران، ۱۹۹۵). با این وجود بنا بر گزارش Phenrat و همکاران، انتقال NZVI اصلاح شده با پلیمر برای غلظت های ۱ و ۶ گرم در لیتر مشابه هستند (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a). بنابراین در ایجاد روابط همبستگی شرح داده شده، غلظت همچون یک پارامتر مستقل شامل نشده است.

با این حال برای به کار بردن روابط همبستگی ارائه شده در سایر غلظت های ذرات بایستی به یاد داشت که این روابط تنها برای غلظت ۶ g/L صادق می باشد. اما مهمترین محدودیت برای این روابط این است که کلیه ی این روابط همبستگی چه در غلظت پایین ذرات (روابط همبستگی تئوری فیلتراسیون کلوئید) و چه در غلظت بالای ذرات (روابط همبستگی ارائه شده در این بخش) همگی بر اساس آزمایشات ستون یک بعدی ایجاد شده اند که اثرات مسیرهای جریان ترجیحی در محیط متخلخل طبیعی را در نظر نمی گیرند. همچنین اثر بندآمدگی^{۱۴۰} منافذ که برای انتقال چند حجم منافذ (PV) مهم می باشد، نادیده گرفته شده است.

۲-۹- مدل های جریان و انتقال به کار برده شده در مطالعات انتقال NZVI

بیشتر مطالعات صورت گرفته در زمینه مدلسازی جریان و انتقال نانوذرات در محیط متخلخل در محیط یک بعدی بوده (ستون آزمایش) و در اندک شمار در محیط دوبعدی صورت پذیرفته است. در محیط سه بعدی به صورت پایلوت چندین مطالعه نیز صورت پذیرفته است، ولیکن این مطالعات به بررسی تغییرات ژئوشیمی منطقه و کاهش سطح آلودگی آبهای زیرزمینی بعد از تزریق نانوذرات بوده و هیچ گونه تلاشی در خصوص مدلسازی انتقال صورت نپذیرفته، لذا از چارچوب این پژوهش خارج بوده و درباره آن توضیح داده نخواهد شد.

۲-۹-۱- مدلسازی حرکت نانوذرات در محیط یک بعدی

در پژوهش Ersenkal و همکاران به مدلسازی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) اصلاح شده با پلی اکریلیک اسید^{۱۴۱} (PAA) در یک محیط بعدی پرداخته شده است. در این پژوهش نانوذرات در حین سنتز کردن دارای پوشش شده و غلظت مخلوطهای ساخته شده با این نانوذرات ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده است. معادله مورد استفاده جهت مدلسازی انتقال، معادله انتقال یک بعدی برای محیط همگن، همسان (مشابه معادله (۲-۲۲)) و برای محاسبه ترم جذب سطحی، با فرض اتفاق افتادن جذب سطحی غیرتعادلی (جنبشی مرتبه اول) با تعریف یک ضریب اضافی (Ψ) برای

140 - Ripening

141 - Poly Acrylic Acid

در نظر گرفتن انباشت نانوذرات در مجرای محیط متخلخل و بسته شدن آنها (معادله ۲-۴۰) استفاده شده است.

$$\rho_b \frac{\partial S}{\partial t} = \varepsilon K_{att} \Psi C - \rho_b K_{det} S \quad (2-40)$$

$$\Psi = 1 - \frac{S}{S_{max}} \quad (2-41)$$

در این پژوهش سه دیدگاه جهت جذب و مانع در جهت حرکت نانوذرات در محیط متخلخل در نظر گرفته و باهم مقایسه شده بودند. در دیدگاه اول پدیده جذب و جداسازی نانوذرات از سطح دانه های بستر محیط متخلخل صورت پذیرفته ولیکن پدیده انسداد مجاری خیر، در دیدگاه دوم پدیده جذب سطحی و انسداد مجاری رخ داده ولیکن دفع نانوذرات جذب شده از روی سطح دانه های بستر صورت نمی گیرد و در دیدگاه سوم هر سه پدیده جذب سطحی و جداسازی نانوذرات جذب شده بر روی سطح دانه های بستر رخ داده و پدیده بازداشت سبب بستن شدن مجاری انتقال در محیط متخلخل صورت پذیرفته اند. با توجه به هر یک از این سه دیدگاه، معادله انتقال برای یک محیط متخلخل یک بعدی همگن و همسان گسسته سازی شده و بصورت حل عددی با شرایط مرزی همانند شرایط هر آزمایش محاسبات شکل گرفته است. از مقایسه داده های آزمایشگاهی (منحنی رخنه) با نتایج شبیه سازی شده حرکت حاصل از حل عددی معادله انتقال استنتاج شده است دیدگاه سوم بهترین برازش را داشته و به داده های آزمایشگاهی نزدیک تر می باشد. در این پژوهش تنها به مقایسه منحنی ها آزمایشگاهی و حاصل از حل عددی معادله انتقال بسنده شده است و توضیحی در خصوص مکانیسم های جذب اتفاق افتاده از دیدگاه دانش کلئید ارائه نشده و همچنین در تمامی آزمایش ها (با غلظت ها متفاوت) فرض شده است پدیده بازداشت نانوذرات سبب شده بخشی از مجاری عبوری در محیط متخلخل مسدود شده اند، در صورتیکه برای این فرض هیچ گونه استدلالی در متن گزارش پژوهش خود ارائه نکرده بودند. این پژوهش با پژوهش ما در چند نقطه متفاوت می باشد. ابتدا در مواد مورد استفاده در ساخت مخلوط نانوذرات می باشد بطوری که نانوذرات مورد استفاده در پژوهش حاضر بعد از سنتز شدن و در هنگام ساخت مخلوط نانوذرات پوشش داده شده و نه در هنگام سنتز کردن خود نانوذرات همانند پژوهش

Ersenkal و همکارانش. دیگر تمایز بین این پژوهش و پژوهش حاضر در نوع معادله انتقال مورد استفاده برای حل عددی می باشد، معادله انتقال در پژوهش حاضر از فرضیه تئوری فیلتراسیون کلاسیک CFT که قبلاً برای مخلوط های از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با غلظت کم درستی آن مبتنی بر دانش کلوئید اثبات شده است، استفاده شده است ولیکن در این پژوهش معادله ی انتقال با جذب غیرتعادلی (جنبشی مرتبه اول) که هیچ گونه توضیحی در خصوص نوع جذب و اتفاقات دنباله ی آن از دیدگاه دانش کلوئید وجود ندارد استفاده شده است. در نهایت تفاوت اصلی پژوهش ما با این پژوهش در بررسی حرکت نانوذرات در سایر محیط های متخلخل دو بعدی و سه بعدی می باشد و تنها به محیط یک بعدی که پارامترهای هیدرودینامیکی در آن تاثیر کمتری دارند اکتفا نشده است (Ersenkal و همکاران، ۲۰۱۱).

دیگر پژوهش در خصوص انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل پژوهش موسی حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۳ می باشد. در پژوهش آنها به بررسی انتقال و مقدار جذب نانوذرات دو فلزی آهن-مس (آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده با مس) در یک ستون آزمایش پر شده از ماسه استاندارد پرداخته شده است و در نهایت با استفاده از معادلات انتقال در محیط یک بعدی، همگن و همسان و با اصلاح و ارائه یک رابطه برای جذب سطحی غیرتعادلی (جنبشی مرتبه اول) به شبیه سازی داده های آزمایشگاهی (منحنی رخنه) پرداخته شده است (Hosseini و Tosco، ۲۰۱۳).

در پژوهش آنها از مخلوطهای های با غلظت بالا (۲، ۵، ۸، ۱۲ میلی گرم بر لیتر) از نانوذرات دو فلزی آهن-مس استفاده شده و این مخلوط ها با سرعتهای ۰/۵، ۱، ۲ میلی متر بر ثانیه به محیط متخلخل یک بعدی (ستون آزمایش) تزریق شده اند. به سبب غلظت بالا مخلوط مورد استفاده در آزمایش ها پدیده های دانه ی شدن، انباشت و در نهایت بازداشت نانوذرات در محیط متخلخل صورت پذیرفته است. لذا بدین جهت به اصلاح روابط جذب سطحی غیرتعادلی (جنبشی مرتبه اول) پرداخته شده تا بتوانند اثرات پدیده انسداد (کاهش ضریب نفوذپذیری موثر) را در مدل یک بعدی خود در نظر بگیرند.

۲-۹-۲- مدل سازی حرکت نانوذرات در محیط دوبعدی

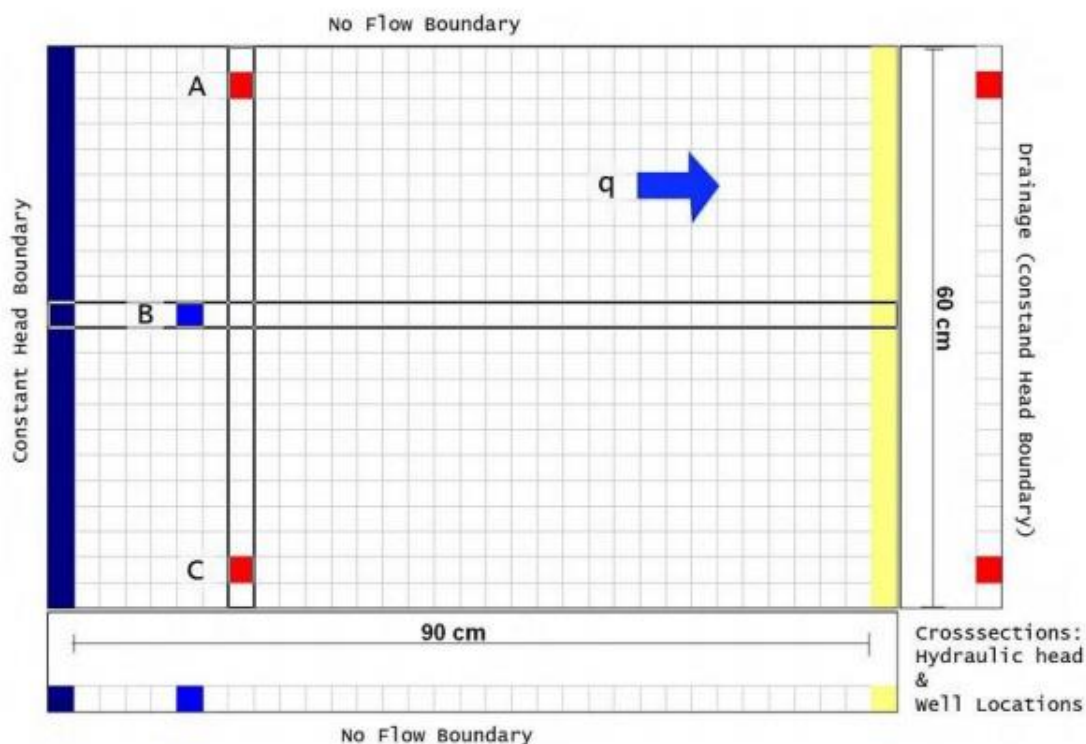
در این قسمت به بررسی پژوهش های صورت گرفته در خصوص انتقال نانوذرات در محیط دوبعدی پرداخته شده است. شبیه سازی انتقال نانوذرات در جریان های با چگالی ثابت در کل محیط متخلخل دو بعدی و جریان های با چگالی متفاوت در محیط های متخلخل دوبعدی صورت پذیرفته که به تفکیک در این بخش ارائه می گردد.

۲-۹-۲-۱- مدل MODFLOW

De Boer (۲۰۰۷) پیش از اجرای فیزیکی آزمایش دو بعدی خود، برای شبیه سازی عددی از مدل 2000 MODFLOW (Harbaugh و همکاران، ۲۰۰۰) استفاده نمود، تا بتواند شناخت بهتری از هیدرولیک جریان کسب نماید. در این مطالعه برای آزمایش دو نوع ذره ی NZVI، یک سامانه دو بعدی برای ایجاد یک سد از نانوذرات در داخل یک سیستم یک لایه ای در نظر گرفته شد. با قرار دادن چاه هایی در یک لایه آبدار محصور و با یک جریان آب زیرزمینی ثابت، یک سامانه ی جریان ایجاد شد که ذرات نانو آهن را در یک ناحیه ی عمود بر میدان جریان پیش زمینه (background) منتشر می کرد. از این طریق یک سد واکنشی نفوذپذیر (PRB) در داخل لایه ایجاد شد. کد عددی که برای محاسبه ی مسیرهای جریان مورد استفاده قرار گرفت، MODFLOW 2000 بود که این کد در قالب بسته نرم افزاری PMPATH (Chiang و Kinzelbach، ۱۹۹۳) برای شبیه سازی انتقال ردیاب محافظه کارانه مورد استفاده قرار گرفت. برای شبیه سازی آزمایش دو بعدی که در مدل فیزیکی در راستای قائم قرار داشت، یک سامانه تک لایه ای افقی ایجاد شد. از این جهت که تنها یک ردیاب محافظه کارانه شبیه سازی می شد، اثرات ثقل هیچ نقشی نداشته و انتخاب سامانه ی یک لایه ای افقی معتبر بود (de Boer، ۲۰۰۷).

یک نمایش گرافیکی از مدل ساخته شده که شامل شرایط مرزی می شود در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. یک جریان پیش زمینه ای ثابت، با به کار بردن یک مرز با بار هیدرولیکی ثابت در سمت چپ و تراز بار بیشینه (زهکش overflow) در سمت راست، ایجاد شد. از این طریق در طی پمپاژ آب تنها از سمت چپ وارد سیستم می شد. مرزهای زیر و بالا (پشت و روی صفحه در شکل (۲-۸)) و

مرزهای بالا و پایین به صورت سدهای بی جریان غیر قابل نفوذ طراحی شدند. سه چاه به کار برده شد که به طور کامل در عمق لایه نفوذ کرده و در کل طول فرو رفته دارای فیلتر بودند. سناریوهای مختلفی ارزیابی شد. نرخ های شبیه سازی شده و سرعت های جریان در داخل مدل تقریباً بر اساس داده های آزمایش میدانی ALSTOM (Muller و همکاران، ۲۰۰۶) بود.

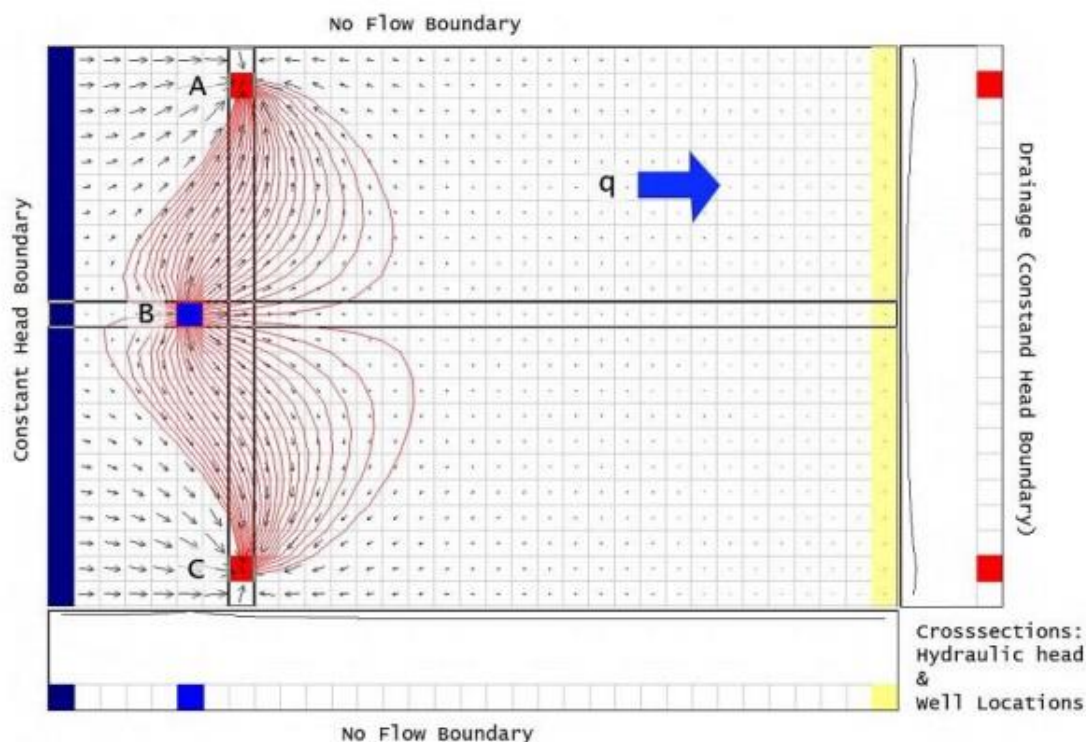


شکل (۸-۲) تشکیل شبیه سازی عددی دو بعدی. A, C: چاه های استخراج، B: چاه تزریق، q: جریان آب زیر زمینی پیش زمینه (de Boer، ۲۰۰۷).

۲-۲-۹-۲- نتایج و بحث مدل سازی de Boer

میدان جریان حاصل در شکل (۹-۲) نشان داده شده است. سرعت های آزمایش میدانی (field) و ظرفیت پمپ های مورد استفاده برای آزمایش های دو بعدی فیزیکی به حساب آورده شد. بیشینه اختلاف دبی که پمپ می توانست برای مرز با بار ثابت در آزمایش های فیزیکی ایجاد نماید، برابر با $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ به دست آمد. نتیجه ی دیگری که از ایجاد محل عددی در این مطالعات به دست آمد تعویض مرز با بار هیدرولیکی ثابت در سمت راست مدل با یک مرز زهکش overflow بود، که جزئیات

این کار در مرجع de Boer (۲۰۰۷) شرح داده شده است. به طور خلاصه در این مطالعات هیچ مدل کیفی در قالب کد عددی اجرا نشد و نتایج حاصله از اجرای مدل عددی به همین موارد خلاصه می شود، که هدف از آن ها دستیابی به شناخت بهتر از چگونگی جریان در مدل فیزیکی آزمایشگاهی بود.



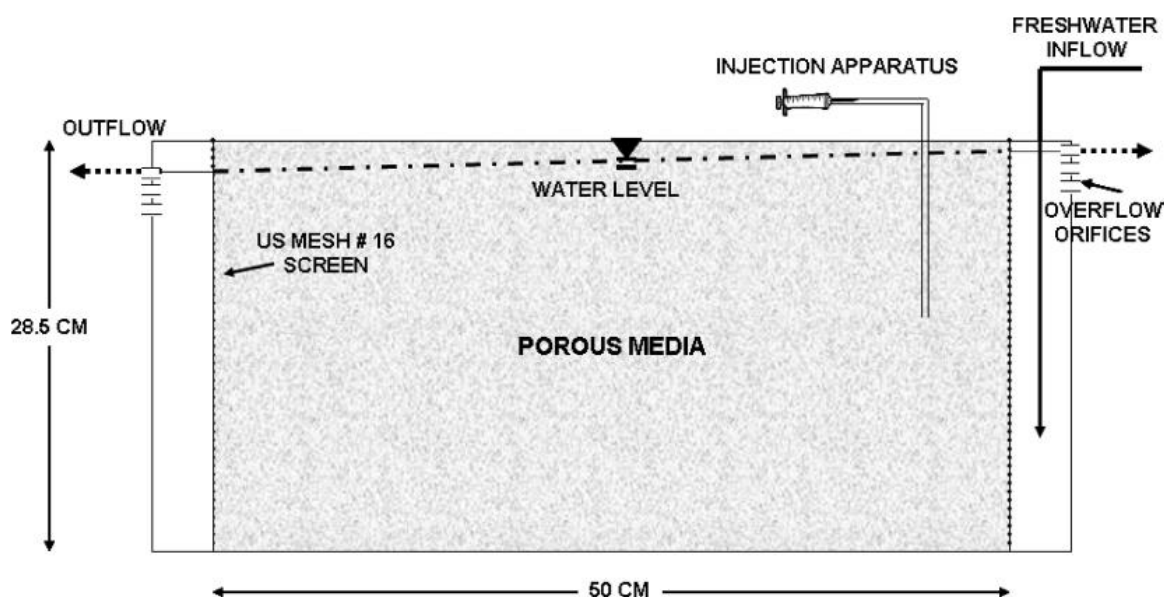
شکل (۹-۲) مسیرهای جریان شبیه سازی شده یا PMPATH. مقطع عرضی با فاکتور ۰/۲۵ به مقیاس درآمده است (de Boer،

۲۰۰۷).

۹-۲-۳- مدل SEAWAT

اولین مطالعه روی خصوصیات دو بعدی انتقال نانوذرات با استفاده از NZVI از نوع $INP^{۱۴۲}$ و NZVI پایدار شده با اسید پلی اکریلیک (PAA) یعنی S-INP توسط Kanel و همکاران (۲۰۰۷a) صورت گرفت. در این پژوهش با برقراری گرادیان هیدرولیکی (قرار دادن ورودی و خروجی جریان در دو ارتفاع متفاوت) و دادن زمان کافی جریانی یکنواخت را در داخل فلوم ایجاد شده است. سپس عمل تزریق سه محلول از ماده ردیاب، مخلوط INP خالص و پایدار شده (S-INP) به داخل فلوم مدل آزمایشگاهی همانند شکل (۲-۱۰) از ارتفاع ۱۶ سانتیمتری از کف و ۱۵ از سمت راست با یک سرعت ثابت صورت پذیرفته است.

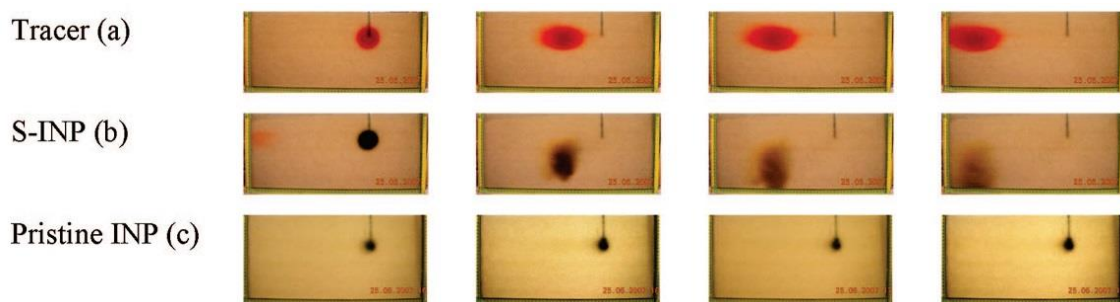
همزمان با تزریق هر یک از مخلوطها عمل عکسبرداری با دوربین باقابلیت تفکیک پذیری بالا در بازه زمانی منظم از فلوم صورت گرفته است.



شکل (۲-۱۰) نمایی از فلوم دوبعدی استفاده شده در پژوهش Kanel و همکاران

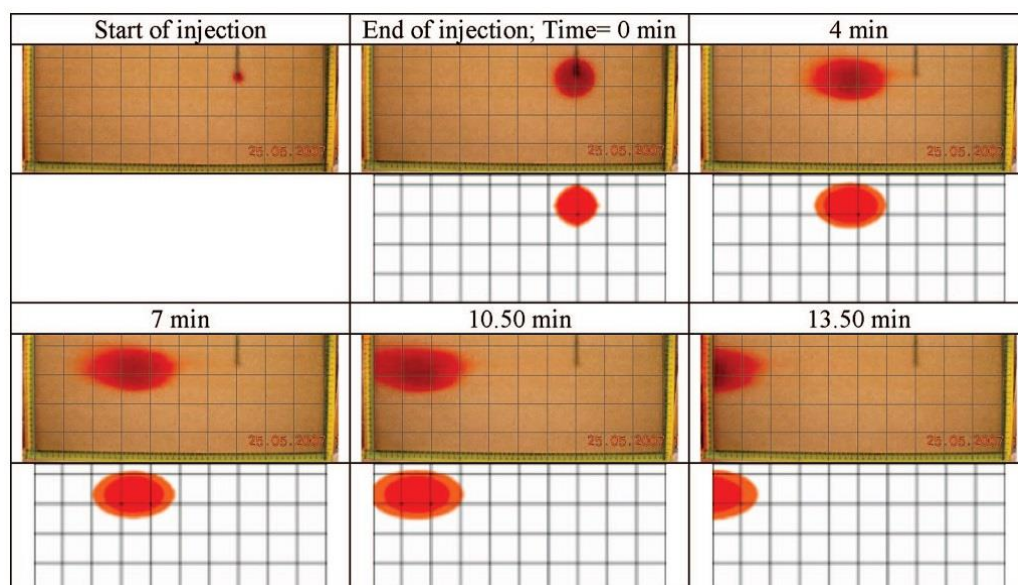
پیش از مدل سازی، در داخل محفظه های حاوی دانه های سیلیکا به عنوان محیط متخلخل، انتقال دو بعدی INP و S-INP با انتقال ردیاب مورد مقایسه قرار گرفت. چنین فرض شد که INP عریان مورد استفاده در pH طبیعی، در هنگام تزریق به داخل محیط آزمایش، دارای بار مثبت باشد، از آن جا که محیط متخلخل دارای بار منفی می باشد، INP قادر بود که به محیط چسبیده و نامتحرک گردد. چنان که در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است، INP پایدار شده پیش از جریان یافتن به سمت چپ، در ابتدا به سمت پایین حرکت کرده است، ولی ردیاب مستقیماً به سمت چپ حرکت کرده است. اختلاف بین انتقال ردیاب و S-INP به چگالی بالاتر مخلوط S-INP (1.036 g/cm^3) در مقایسه با آب (1 g/cm^3) نسبت داده شد (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷a) داده های آزمایش با استفاده از برنامه ی SEAWAT (که جریان های زیرزمینی با چگالی متغیر را مدلسازی می کند) شبیه سازی شد. آنها با مدل کردن شرایط آزمایش در برنامه ی SEAWAT توانستند نتایجی مطابق با آزمایش خود بدست آوردند. نتایج مدلسازی آنها در شکل (۲-۱۲) ارائه شده است (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷a).

نتایج آزمایش در آزمایشگاه و از مدل SEAWAT با هم مقایسه و نشان داد که مدل به طور دقیقی انتقال ذرات S-INP را پیش بینی می کند. این مطالعه نشان می دهد که هنگام انتخاب نوع NZVI مورد استفاده در طی پاکسازی یک شناخت از اثرات چگالی روی انتقال نانوذرات مهم می باشد. بر اساس چگالی، ذرات می توانند از میان کل دنباله ی آلودگی حرکت کرده یا این که از کنار دنباله بگذرند و سامانه را ترک نمایند. در نظر گرفتن چگالی نیز می تواند در هنگام تلاش برای رساندن به نواحی آبخوان عمیق تر مفید باشد. اثرات کامل چگالی نمی تواند در آزمایش های ستون یک بعدی مرسوم نشان داده شود. بنابراین SEAWAT ممکن است در هنگام طراحی آزمایش های آینده و برنامه ریزی پاک سازی مفید واقع گردد (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷).



شکل (۲-۱۱): نتایج حاصل از انتقال ردیاب (tracer)، NZVI عربان (Pristine INP) و NZVI پایدار شده (S-INP) در یک

محیط دوبعدی در آزمایش Kanel و همکاران



شکل (۲-۱۲): نتایج حاصل از مدلسازی انتقال NZVI پایدار شده با اسید پلی اکریلیک (PAA) در یک محیط دوبعدی در برنامه ی

SEAWAT در آزمایش Kanel و همکاران

این مدل در نشان دادن اهمیت اثرات چگالی روی انتقال که نمی تواند با استفاده از آزمایش های ستون، یک بعدی در نظر گرفته شود، معنی دار بود (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷a). چنان که در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است نتایج نشان می دهند که، INP، S-INP و ردیاب محافظه کارانه همگی، به دلیل تفاوت چگالی آن ها در مقایسه با آب، به طرز متفاوتی در داخل محیط آزمایش حرکت می کنند.

این اولین باری بود که یک مطالعه ی عددی روی خصوصیات انتقالی مشاهده شده ی INP در سامانه ی آب زیرزمینی صورت می گرفت. با وجود این دو نکته ی بسیار مهم در رابطه با تفاوت مطالعه ی Kanel و همکاران (۲۰۰۷a) با پژوهش حاضر قابل ذکر است. نخست این که در مطالعه ی Kanel و همکاران نانوذرات مورد استفاده در شبیه سازی عددی از نوع نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با اسید پلی اکریلیک (S-INP) بود که چگالی سوسپانسیون آن برابر با $1/0.36 \text{ g/cm}^3$ یعنی حتی بیشتر از چگالی سوسپانسیون INP عریان، $1/0.30 \text{ g/cm}^3$ می باشد. از این رو تمرکز مطالعه ی مذکور روی شبیه سازی انتقال ناشی از اثرات چگالی مخلوط قرار گرفت. و اما نکته دوم در رابطه با مطالعه Kanel و همکاران این است که آن ها در شبیه سازی خود فاکتور دیرآیی (Retardation Factor) را برابر با یک در نظر گرفتند. این بدان معنی است که اثرات جذب ذرات S-INP به همدیگر و به دانه های خاک برابر با صفر در نظر گرفته شد، و در واقع تنها فرآیند اضافی، غیر از فرآیندهای همرفت و پراکندگی، همان اثرات انتقال چگالی بود (Kanel و همکاران، ۲۰۰۷a).

مطالعه بعدی که در زمینه انتقال نانوذرات در محیط دوبعدی می توان اشاره نمود، پژوهش Phenrat و همکاران اشاره نمود. درون مدل دوبعدی آنها به ابعاد $(18 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 2/5 \text{ cm})$ ۵ لایه خاک با ۳ دانه بندی متفاوت قرار گرفته بود. جریان آب از ۳ ورودی در سمت چپ مدل وارد و از ۳ خروجی در سمت راست مدل خارج گردید. مخلوط نانو توسط لوله از سمت چپ مدل وارد گردید. شکل شماره (۲-۱۳) شماتیک ی از مدل دوبعدی مورد استفاده و میدان جریان آب را نمایش می گذارد. برای انجام آزمایش از مخلوطهای MRNIP2 (مخلوط های از نانوذرات Fe^0 پوشش شده با الکترولیت ضعیف کوپلیمر اسید

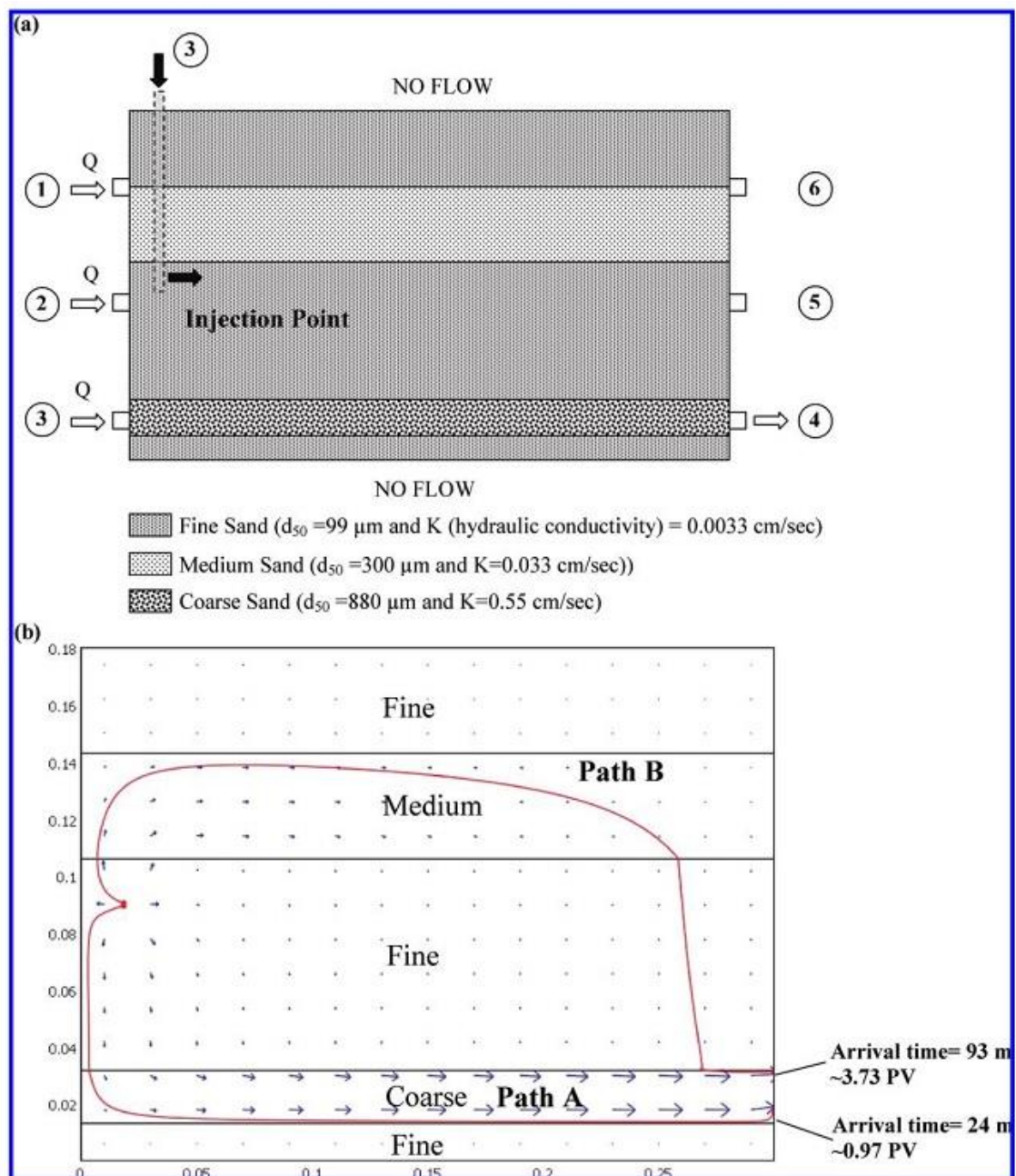
الفین مالئیک^{۱۴۳} با وزن مولکولی (۱۶۰۰۰ g/mol) با غلظت های ۳ و ۶ گرم بر لیتر و مخلوط های PSS-RNIP (مخلوطهای ازنانوذرات FeO از نوع RNIP پوشش شده با پلی استایرن سولفانات^{۱۴۴} با وزن مولکولی ۷۰۰۰۰ g/mol) با غلظت ۶ گرم بر لیتر استفاده شده است. همانطور که نتایج این مشاهده می شود پدیده ی انتقال رانش چگالی^{۱۴۵} برای MRNIP2 قابل توجه نمی باشد، اما در مورد NZVI از نوع RNIP پوشش شده با پلی استایرن سولفانات (PSS-RNIP) که به طور گسترده تری از MRNIP2 دچار دانه ای شده می شود، انتقال رانش چگالی مشهود است و لازم است برای شبیه سازی این نوع مخلوط ها از برنامه SEAWAT استفاده شود (Phenrat و همکاران، ۲۰۱۰C).

تفاوت این پژوهش با پژوهش حاضر نیز در نوع ماده مورد استفاده می باشد بطوری که در پژوهش Phenrat و همکاران از MRNIP2 و PSS-RNIP استفاده شده است ولی در پژوهش حاضر از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe₃O₄) اصلاح شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) استفاده شده است. در پژوهش حاضر به شبیه سازی انتقال نانوذرات مطابق آزمایش های آنها در برنامه واسط گرافیکی Visual Modflow پرداخته شده است. بطوری که در پژوهش حاضر برای شبیه سازی شرایط هیدرولیکی مشابه آزمایش ها (بارهای هیدرولیکی و سرعت) از مدل عددی Modflow 2000 و برای شبیه سازی انتقال نانوذرات از مدل عددی MT3DMS استفاده شده است. نتایج حاصل از شبیه سازی مطابقت بسیاری زیادی با داده های آزمایشگاهی داشته و نشان می دهد که در صورتی که بتوان از اثرات رانش چگالی صرف نظر نمود، می توان از مدلهای مبتنی بر جریانهای با چگالی ثابت استفاده نمود. این همان نقطه قابل تمایز با پژوهش های پیشین می باشد چرا که بیشتر پژوهش قبلی تنها به انجام آزمایش ها و تحلیل آنها پرداخته و به شبیه سازی و مدلسازی آنها نپرداخته اند.

143 - Olefin-maleic

144 - PSS-RNIP

145 - Density driven transport



شکل (۱۳-۲) شماتیک از مدل دوبعدی Phenrat و همکاران

فصل سوم:

مواد

و

روش های انجام

آزمایش ها

۳-۱- مقدمه

در ابتدای این فصل به بررسی مواد مورد استفاده در پژوهش، پس از آن توضیحاتی مختصر در خصوص نرم افزار واسطه گرافیکی شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویزوال مادفلو (Visual MODFLOW) و نحوه عملکرد آن به جهت استفاد در شبیه سازی آزمایش ها در آن ارائه شده است. در ادامه نحوه ساخت و پایدارسازی مخلوط نانوذرات اکسید آهن سه ظرفیتی، روش انجام آزمایش ها در محیط های متخلخل یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی به همراه نحوه مدلسازی هر یک از آزمایش ها در نرم افزار واسطه گرافیکی شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویزوال مادفلو (Visual MODFLOW) ارائه شده است.

۳-۲- مواد مورد استفاده در پژوهش

برای انجام این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)، پلی اکریلیک اسید^{۱۴۶} (PAA)، سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات^{۱۴۷} (SDS)، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید^{۱۴۸}، ارتو فنانترولین^{۱۴۹} و سدیم استات^{۱۵۰} و رنگ خوراکی آبی استفاده شد. همچنین برای مواد تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل از سه ماده گوی شیشه ای، شیشه شکسته خرد شده و ماسه شکسته معدنی استفاده شده است. هر یک از این مواد به تفکیک در زیر شرح داده شده است.

۳-۲-۱- نانوذره اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)

نانوذره اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) با خلوص ۹۹/۵٪ با اندازه متوسط ذرات ۴۴/۵ نانومتر از انستیتو پاستور ایران به صورت آماده تهیه شد. برای مشخص نمودن توزیع اندازه ذرات این نانوذرات از آزمایش توزیع سایز ذرات^{۱۵۱} استفاده گردید. نتایج آزمایش توزیع سایز ذرات در قالب یک نمودار در شکل شماره (۱-۳) ارائه شده است. همانطور که در شکل (۱-۳) مشاهده می شود بیشتر تعداد نانوذرات داری سایز

146 - Poly Acrylic Acid

147 - Sodium Dodecyle Sulfate

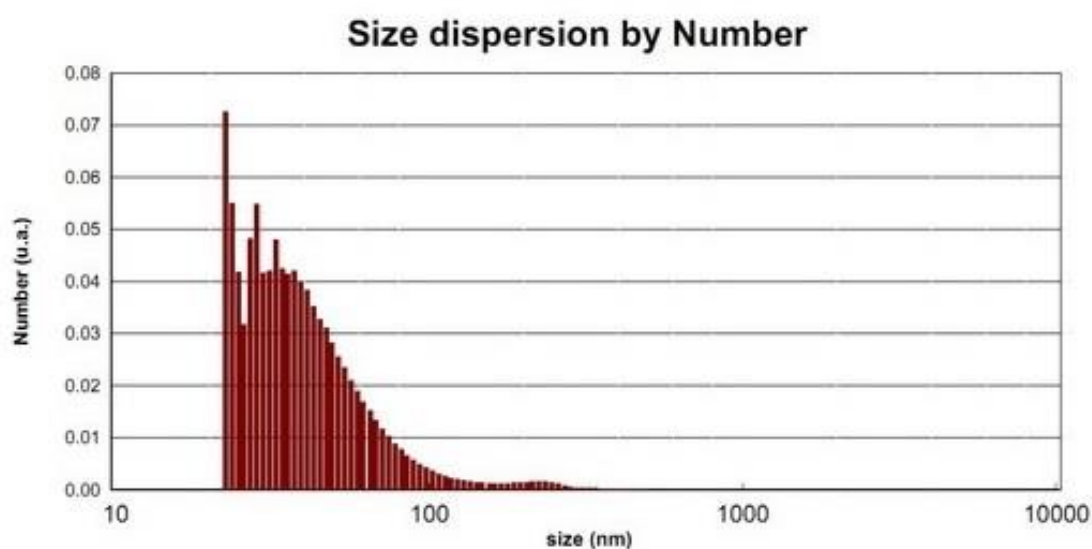
148 - Hydroxylammonium Chloride

149 - 1, 10- O-Phenanthroline monohydrate

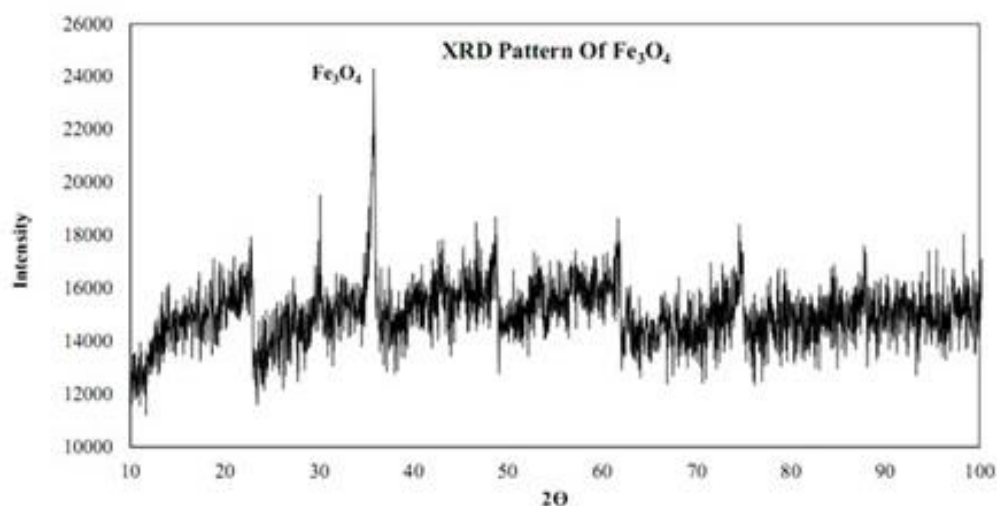
150 - Sodium acetate

151 - Particle Size Distribution Test

کوچکتری از ۱۰۰ نانومتر هستند. همچنین با استفاده از آزمایش با دستگاه X-Ray Diffraction انرژی ۴۰KV و جریان ۳۰mA و با آند مسی موجودیت نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) در نانوذرات خریداری شده مورد بررسی قرار گرفت، نتایج این آزمایش در شکل (۲-۳) ارائه شده است. با تحلیل این نمودار وجود نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) در نمونه اثبات گردید.



شکل (۱-۳) نمودار توزیع اندازه ذرات نانو اکسید آهن (Fe_3O_4)



شکل (۲-۳) نتایج آنالیز XRD نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)

۳-۲-۲- پلی اکریلیک اسید (PAA)

پلیمر آنیونی پلی اکریلیک اسید (PAA) مورد استفاده در پایدارسازی مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)، با فرمول شیمیایی $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$ و دارای جرم مولی ۱۸۰۰ (g/mol) از کمپانی سیگما آلد ریچ^{۱۵۲} تهیه شد.

۳-۲-۳- سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS)

سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) با فرمول شیمیایی $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ برای جرم مولی ۲۸۸/۳۸ (g/mol) و از کمپانی مرک^{۱۵۳} تهیه شد.

۴-۲-۴- هیدروکسیل آمین هیدروکلراید

هیدروکسیل آمین هیدروکلراید با فرمول شیمیایی $\text{H}_3\text{NO.HCL}$ با جرم مولکولی ۶۹/۴۹ از کمپانی مرک تهیه شد.

۳-۲-۵- سدیم استات

سدیم استات با فرمول شیمیایی $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ با جرم مولی ۸۲/۰۳ (g/mol) از کمپانی مرک تهیه شد.

۳-۲-۶- ارتو فنانترولین ۱۰۱

ارتو فنانترولین ۱۰۱ با فرمول شیمیایی $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2.\text{H}_2\text{O}$ با جرم مولی ۱۹۸/۲۳ (g/mol) از کمپانی مرک خریداری شد. شکل ظاهری این ترکیب، بلورهای بی رنگ است.

۳-۲-۷- رنگ غذای آبی رنگ

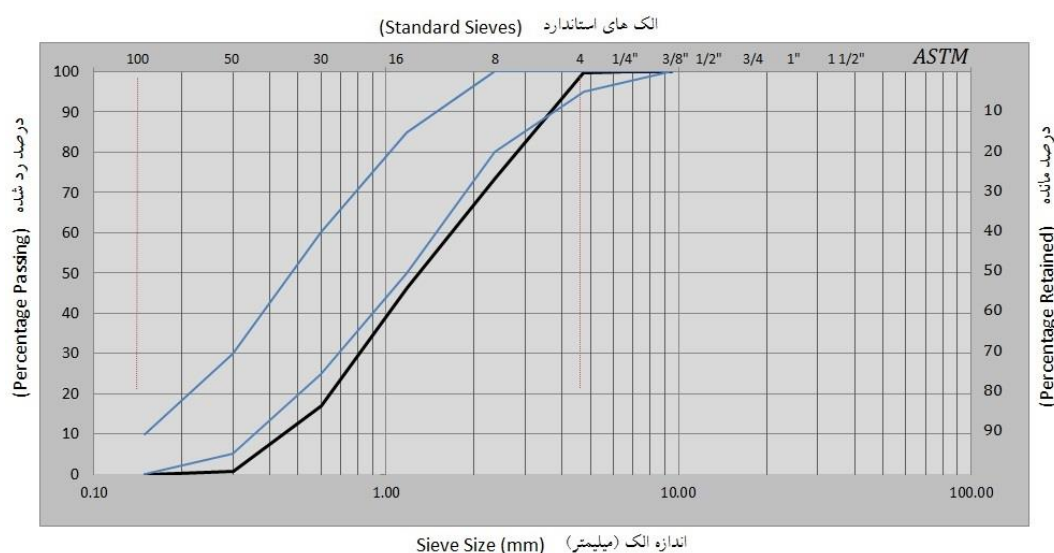
برای رنگ خوراکی آبی رنگ از محصولات شرکتی ایرانی به نام صنایع غذایی میرزایی (سیرنگ-نیلگون) با شماره کد رنگ E133 استفاده گردید.

152 - Sigma Aldrich

153 - Merck

۳-۲-۸- مواد تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل

برای تشکیل بستر محیط های متخلخل یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی از سه ماده گوی شیشه ای، ذرات شیشه ای و مصالح سنگدانه ی معدنی خرده شده (فاقد هرگونه ماسه رودخانه ی و ماده آلی، که از این جا به بعد از آن به عنوان ماسه شکسته معدنی نام برده می شود) استفاده گردید. گوی های شیشه ای رد شده از الک ۸ و مانده بر روی الک ۲۰ و با اندازه قطر متوسط ۱/۸ میلیمتر بودند. در ادامه برای انجام آزمایش ها از ذرات شیشه ای با دامنه سایز ذره بین ۲۱۲ تا ۳۰۰ میکرون متر ساخت شرکت دانه های شیشه ای ایران^{۱۵۴} استفاده شد. برای ایجاد بستر خاکی برای محیط متخلخل از ماسه معدنی شکسته از مجموعه تولیدات دستگاه سنگ شکن متعلق به شرکت بتن شاهوار شاهرود استفاده شد. منحنی دانه بندی ماسه شکسته معدنی مطابق شکل (۳-۳) می باشد.



شکل (۳-۳) منحنی دانه بندی ماسه شکسته معدنی

شایان ذکر است برای استفاده از سنگدانه های ماسه ی به عنوان ذرات بستر محیط متخلخل تحقیقات بسیاری در خصوص انتخاب نوع و جنسیت مصالح آن صورت پذیرفت. چرا که در ابتدا از ماسه معمولی به عنوان ذرات بستر محیط متخلخل یک بعدی (ستون آزمایش) استفاده گردید، ولیکن با بررسی نتایج حاصل از آزمایش های انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پایدارسازی شده با پلی اکریلیک اسید در این محیط متخلخل یک بعدی مشخص گردید که ماسه معمولی دارای ماده آلی بوده و این

مواد آلی با پلی اکریلیک اسید (PAA) مخلوط نانوذرات واکنش داده و یا در آن حل شده و سبب خطا در نتایج آزمایش ها می شوند. برای برطرف کردن این مشکل به بررسی تولیدات کارخانجات شن شویی و دستگاه های سنگ شکن مستقر در منطقه شاهرود و انجام آزمایش تاثیر پلی اکریلیک اسید (PAA) (که شرح آن در ادامه ارائه شده است) بر روی آنها پرداخته شد. در نهایت با بررسی نتایج آزمایش ها، تولیدات دستگاه سنگ شکن (ماسه شکسته معدنی که فاقد هر گونه ماسه رودخانه ی و ماده آلی بود) متعلق به شرکت بتن شاهوار شاهرود مورد تایید واقع گردید.

برای مشخص نمودن تاثیر پلی اکریلیک اسید (PAA) بر روی مصالح سنگدانه ای، از هر یک از نمونه های تهیه شده از دستگاه های سنگ شکن های مختلف، شسته شده با آب مقطعر میزان ۲۵ گرم داخل یک ظرف استوانه ای درب دار ریخته و در ادامه به هریک از این ظروف نمونه مقدار ۲۵ میلی لیتر محلول پلی اکریلیک اسید (PPA) با غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه گردید و به مدت نیم ساعت بر روی دستگاه همزن رومیزی با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. بعد از گذشت این مدت زمان محلول بالای سنگدانه ها از آن جدا شد و با استفاده از روش هضم (که در بخش بعدی به تفصیل تشریح خواهد شد)، مقدار آهن موجود در محلول هر یک از نمونه ها به کمک دستگاه جذب اتمی (AA)^{۱۵۵} تعیین گردید. در بین نمونه های تهیه شده، نمونه مصالح سنگدانه ی معدنی تهیه شده از دستگاه سنگ شکن شرکت بتن شاهوار شاهرود فاقد مواد آلی بود و همچنین پلی اکریلیک اسید (PAA) توانایی حل کردن آهن موجود در آن را نداشت. این ماسه شکسته معدنی به عنوان انتخاب نهایی در تمامی آزمایش ها، برای تشکیل بستر محیط متخلخل یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۳- برنامه های شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی

معادلات حاکم بر جریان و انتقال در محیط های متخلخل اشباع ابراز مناسبی برای شبیه سازی آب زیرزمینی می باشند. سامانه های طبیعی در مشخصات هندسی، منشا، بافت و تنش های وارده بر آن ها کاملاً پیچیده و به طور گسترده ای در زمان و مکان متغیر هستند. از این رو معمولاً مسائل پیچیده ی عملکرد سامانه های طبیعی آب زیرزمینی را که راه حل تحلیلی ندارند، به کمک مدل های عددی حل می نمایند.

طی سالهای اخیر سازمان زمین شناسی ایالت متحده آمریکا^{۱۵۶} نرم افزار کاربردی رایگانی به نام مادفلو^{۱۵۷}

برای تحلیل آبهای زیرزمینی طراحی و پیشرفت داده است. یک از مشکلات کارکردن با این نرم افزار سختی ورود و تصویر کردن داده ها است. برای رفع این مشکل برنامه های واسط گرافیکی توسط چندین شرکت در بخش، خصوصی طراحی و در دو نسخه دانشجویی و تجاری در اختیار همگان قرار گرفت. از جمله این برنامه های واسط گرافیکی که در قالب نرم افزارهای رایانه ای برای شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی بکار می روند می توان به Processing Modflow for Windows (PMWIN)، Groundwater Vistas(GV)، Groundwater Modeling System(GMS)، Visual MODFLOW اشاره نمود. هر یک از برنامه های فوق در نسخه دانشجویی (رایگان) خود دارای محدودیت های می باشند. به عنوان مثال برنامه Groundwater Vistas در نسخه عام خود دارای محدودیت در تعداد لایه ها (حداکثر ۳ لایه) و تعداد ردیف و ستون (هرکدام حداکثر ۵۰ تا) می باشد. همچنین با بررسی بیشتر برنامه های واسط گرافیکی فوق الذکر مشخص گردید، این برنامه های واسط گرافیکی تنها قادر به واسنجی خودکار (تخمین پارامترها) برای مدل های کمی بوده و هیچ کدام از آنها دارای قابلیت واسنجی خودکار (تخمین پارامترها) برای پارامترهای مدل های کیفی را دارا نمی باشند.

156 - U.S. Geological Survey

157 - MODFLOW

۳-۱-۳- مدل عددی جریان مادفلو (MODFLOW)

اولین نسخه از مادفلو توسط سازمان زمین شناسی آمریکا^{۱۵۸} در دهه ی ۷۰ میلادی در قالب یک کد واحد (که نتیجه تجميع قابليت هاى همه كدهاى شبیه سازها معمول استفاده شده تا آن زمان بود) با قابليت دركى راحت، استفاده و اصلاحى ساده ارائه گردید (McDonald و Harbaugh، ۱۹۸۴).

این کد مدل، در آغاز مدل جریان آب زیرزمینی تفاضل محدود سه بعدی مدولار^{۱۵۹} نامیده می شد، اما چند سال بعد (در سال ۱۹۸۸) پس از اندکی تغییرات با نام MODFLOW-۸۸ (که اولین نسخه با این نام بود) عرضه گشت. تا اوایل دهه ی ۹۰ این برنامه به گسترده ترین مدل جریان آب زیرزمینی مورد استفاده در داخل و خارج از سازمان زمین شناسی آمریکا تبدیل شد.

در سال ۱۹۹۶ یک بروزرسانی در MODFLOW-۸۸ به جهت بهبود در سادگی استفاده صورت پذیرفت و ویرایش جدید تحت عنوان MODFLOW-۹۶ منتشر شد (McDonald و Harbaugh، ۱۹۹۶). از آنجا که مولفین در نظر داشتند حل معادلات مرتبط اضافی در برنامه های جداگانه انجام گیرد، لذا به جهت سادگی شرکت دادن معادلات مرتبط به داخل مادفلو، یک گسترش طراحی مدولار مورد نیاز بود که نتیجه ی حاصل، اضافه شدن فرآیندها بود که به کمک آنها صورت بخش هایی از کد که معادله ی اصلی یا مجموعه ی معادلات مرتبط را حل می کنند تعریف گردید. این دست آورد تحت عنوان مادفلو-۲۰۰۰ عرضه گردید (Harbaugh و همکاران، ۲۰۰۰). قسمتی از کد که معادله ی جریان آب زیرزمینی را حل می کند، تبدیل به فرآیند GWF^{۱۶۰} شد. همچنین سه فرآیند دیگر اضافه شده به مدل شامل فرآیندهای مشاهده^{۱۶۱}، برآورد پارامتر^{۱۶۲} و تحلیل حساسیت^{۱۶۳} به واسنجی و ارزیابی مدل، کمک کردند (Harbaugh و همکاران، ۲۰۰۰).

158 - U.S. Geological Survey

159 - The modular three-dimensional finite-difference groundwater model

160 - Ground-Water Flow

161 - Observation

162 - Parameter Estimation

163 - Sensitivity

آخرین نسخه از مادفلو، تحت عنوان MODFLOW-2005 می باشد که در طراحی با MODFLOW-2000 مشابه بوده و تنها تغییر عمده در آن شرکت دادن یک رویکرد متفاوت برای مدیریت داده های داخلی است (Harbaugh, 2005).

ساختار مدولار مادفلو به این صورت است که در آن توابع برنامه های مشابه با هم گروه بندی شده و گزینه های محاسباتی و هیدرولوژیکی به صورت مستقل از یکدیگر ساخته شده اند. از این رو گزینه های جدید می توانند بدون نیاز به تغییر در گزینه های موجود اضافه گردند. این مدل می تواند برای هر دو کاربرد ۲ و ۳ بعدی مورد استفاده قرار گیرد. به علت گستردگی مطالب در این زمینه می توان برای اطلاعات تکمیلی به راهنمای برنامه ی MODFLOW-2005 ارائه شده توسط Harbaugh مراجعه نمود (Harbaugh, 2005).

۳-۲- معرفی مدل عددی انتقال MT3DMS

مدل سه بعدی مدولار^{۱۶۴} انتقال که از آن با نام MT3D یاد می شود، در ابتدا توسط ژنگ^{۱۶۵} در سال ۱۹۹۰ در S. S. Papadopoulos & Associates, INC. ایجاد شد و پس از آن در آزمایشگاه تحقیقات محیط زیست روبرت و کر^{۱۶۶} واقع در سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا^{۱۶۷} مستند گردید. در چندسال گذشته، نسخه های متفاوت کد MT3D به طور معمول در مدلسازی انتقال آلاینده و مطالعات ارزیابی رفع آلودگی مورد استفاده قرار گرفته شده است. نسل بعدی MT3D با نام MT3DMS دارای قابلیت های گسترش یافته ی قابل توجهی به شرح زیر می باشد:

- (۱) اضافه شدن یک برنامه ی مرتبه ی سوم کاهش-تغییرات-کلی^{۱۶۸} (TVD) برای حل جمله ی همرفت که به صورت بقای جرم است، اما پراکندگی عددی اضافی و نوسانات مصنوعی را ایجاد نمی کند.
- (۲) اضافه شدن یک حل کننده ی تکراری موثر بر اساس روش های گرادیان مزدوج تعمیم یافته^{۱۶۹}

جهت حذف محدودیت های پایداری روی اندازه ی گام زمانی انتقال

164- Modular

165 - Zheng

166 - Robert S.Kerr Environmental Research Laboratory

167 - The United States Environmental Protection Agency

168 - The third-order Total-Variation-Diminishing (TVD) scheme

۳) افزودن قابلیت ها و گزینه هایی برای شرکت دادن جذب غیرتعادلی و انتقال جرم همرفت-

پخشیدگی دو محدوده ای

۴) یک ساختار برنامه ای چند مولفه ای که می تواند بسته های واکنشی قابل افزودن را برای مدل

سازی واکنش های ژئوشیمی و بیولوژیکی عمومی در خود جای دهد.

این مدل عددی انتقال جرم جدید MT3DMS که در این پژوهش از آن استفاده شده است، که در آن

MT3D بیانگر Modular 3-Dimensional Transport و MS نماینده ی ساختار Multi-Species برای جا

دادن بسته های واکنشی قابل افزودن می باشد. MT3DMS دارای یک مجموعه از گزینه ها و قابلیت ها

برای شبیه سازی همرفت، پراکندگی/پخشیدگی و واکنش های شیمیایی آلاینده ها در سامانه های

جریان آب زیرزمینی تحت شرایط عمومی هیدروژئولوژیکی می باشد. در این بخش خلاصه ی ویژگی

های کلیدی MT3DMS ارائه شده است (Wang و Zheng، ۱۹۹۹).

MT3DMS می تواند جهت شبیه سازی تغییرات غلظت آلاینده های امتزاج پذیر در آب زیرزمینی با در

نظر گرفتن همرفت، پراکندگی، پخشیدگی و برخی از واکنش های شیمیایی پایه با گونه های مختلفی از

شرایط مرزی و چشمه یا فروکشنده های خارجی مورد استفاده قرار گیرد.

مدل عددی MT3DMS قادر به شبیه سازی جذب سطحی خطی یا غیرخطی، جذب سطحی نامتعادل

(نرخ محدود) و واکنش مرتبه ی اول هستند. واکنش مرتبه ی اول می تواند بیان گر واپاشی

رادیواکتیو^{۱۷۰} باشد یا یک بیان تقریبی از کاهش زیستی^{۱۷۱} را فراهم آورد.

169 - Generalized conjugate gradient methods

170 - Radioactive decay

171 - Biodegradation

۳-۲-۱- مروری بر معادلات مورد استفاده در مدل عددی MT3DMS

معادله دیفرانسیل پاره ای توصیف کننده ی سرانجام و انتقال آلاینده های K گونه ی^{۱۷۲}، در سامانه های آب زیرزمینی سه بعدی ناپایدار که در مدل عددی MT3DMS مورد استفاده می شود، به صورت زیر نوشته می شود (Wang و Zheng، ۱۹۹۹)

$$\frac{\partial(\varepsilon C^k)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon D_{ij} \frac{\partial C^k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon v_i C^k) + q_s C_s^k + \sum R_n \quad (1-3)$$

که در آن:

ε : تخلخل موثر محیط آبخوان (بی بعد)

C^k : غلظت حل شده ی گونه k ، (ML^{-3})

t : زمان

$X_{i,j}$: فاصله در راستای محور مختصات کارتیزین متناظر، (L)

$D_{i,j}$: تانسور ضریب پراکندگی هیدرودینامیکی، ($L^2 T^{-1}$)

v_i : سرعت آب منفذی خطی یا تراوش، که به آن سرعت واقعی نیز گفته می شود.

q_s : نرخ جریان حجمی در واحد حجم آبخوان برای بیان چشمه (مثبت) یا فروکشنده (منفی)، (T^{-1})

C_s^k : غلظت شار چشمه یا فروکشنده برای گونه های K ، (ML^{-3})

$\sum R_n$: جمله ی واکنش شیمیایی، ($ML^{-3} T^{-1}$)

سمت چپ معادله ی (۱-۳) را می توان به دو جمله زیر بسط داد، یعنی:

$$\frac{\partial(\varepsilon C^k)}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C^k}{\partial t} + C^k \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial C^k}{\partial t} + q'_s C^k \quad (2-3)$$

که در آن $q'_s = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ نرخ تغییر در ذخیره آب زیرزمینی ناپایدار، T^{-1} است.

جمله ی واکنش شیمیایی در معادله ی حاکم برای شامل نمودن اثر واکنش های عمومی بیوشیمیایی و ژئوشیمیایی روی سرانجام و انتقال آلاینده مورد استفاده قرار می گیرد. جمله واکنش شیمیایی با در نظر

^{۱۷۲}- این معادله برای انتقال همزمان چندین گونه ای از آلاینده های ارائه شده است.

گرفتن تنها دو نوع اساسی از واکنش های شیمیایی، یعنی واکنش سطحی مایع-جامد (جذب سطحی^{۱۷۳}) و واکنش کینتیک (جنبشی) برگشت پذیر مرتبه اول^{۱۷۴} به صورت زیر بیان می شود:

$$\Sigma R_n = -\rho_b \frac{\partial \bar{C}^k}{\partial t} - \lambda_1 \varepsilon C^k - \lambda_2 \rho_b \bar{C}^k \quad (3-3)$$

که در آن:

ρ_b : چگالی حجمی محیط زیرسطحی، (ML^{-3})

$\bar{C}^k$: غلظت جذب شده ی گونه های k روی مواد جامد محیط زیرسطحی، (MM^{-1})

λ_1 : نرخ واکنش مرتبه اول برای فاز حل شده، (T^{-1})

λ_2 : نرخ واکنش مرتبه اول برای فاز جذب شده (جامد)، (T^{-1})

با جاگذاری معادله ی (۳-۳) و (۲-۳) در معادله ی (۱-۳) و برداشتن اندیس گونه ها (K) به جهت سادگی نمایش، معادله (۱-۳) می تواند دوباره به صورت زیر مرتب سازی و نوشته شود:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} \left(\varepsilon D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon v_i C) + q_s C_s - q'_s C - \lambda_1 \varepsilon C - \lambda_2 \rho_b \bar{C} \quad (4-3)$$

معادله ی (۴-۳) اساساً یک معادله ی بیلان جرم می باشد، یعنی تغییر ذخیره ی جرم (برای هر دو فاز حل شده و جذب شده) در هر زمان دلخواه با اختلاف جرم جریان ورودی و خروجی ناشی از پراکندگی^{۱۷۵}، همرفت^{۱۷۶}، چشمه/فروکشنده و واکنش های شیمیایی برابر است.

۳-۲-۲-۳-۲-۳-۳ مروری بر قابلیت مدل عددی MT3DMS در شبیه سازی فرآیند جذب سطحی

غیرتعادلی

در مدل عددی MT3DMS علاوه بر جذب سطحی متعادل امکان شبیه سازی فرآیند جذب سطحی غیرتعادلی نیز فراهم شده است. لذا زمانی که فرض تعادل محلی معتبر نباشد، فرض می شود که بتوان فرآیند جذب سطحی را از طریق یک واکنش کینتیک (جنبشی) برگشت پذیر مرتبه اول به صورت زیر بیان نمود.

173 - Sorption

174 - First-order kinetic rate reaction

175 - Dispersion

176 - Advection

$$\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \beta \left(C - \frac{\bar{C}}{K_d} \right) \quad (5-3)$$

که در آن:

β : نرخ تبادل جرم مرتبه ی اول^{۱۷۷} بین فازهای حل شده و جذب شده، T^{-1}

K_d : ضریب توزیع برای فاز جذب شده می باشد

ذکر این نکته بجاست چنان چه نرخ تبادل جرم β افزایش یابد (یعنی فرآیند جذب به طور فزاینده ای سریعتر گردد)، جذب سطحی نامتعادل، به جذب سطحی خطی کنترل شده ی متعادل، که در معادله ی (۵-۳) تعریف شده است، نزدیک می گردد. برای مقادیر بسیار کوچک β ، تبادل فازهای مایع و جامد آنقدر آهسته است که اساسا جذب سطحی قابل چشم پوشی می گردد.

۳-۳-۲-۳- ارتباط بین فرمولهای مورد استفاده در کد MT3DMS با تئوری فیلتراسیون

کلاسیک کلوئیدها CFT

همانطور که قبلا بیان گردید کد مدل عددی MT3DMS توانایی شبیه سازی جذب سطحی غیرمتعادل را دارا و برای شبیه سازی آن از معادله (۵-۳) استفاده می کند. همچنین در هنگام تشریح تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها (CFT) بیان گردید، عمل جذب سطحی در این تئوری عملی یکطرفه و بدون بازگشت در نظر گرفته شده است (برای راحتی این دو معادله در زیر آورده شده است). از مقایسه این دو معادله می توان نتیجه گرفت برای وارد کردن اطلاعات اولیه به مدل عددی MT3DMS برای شبیه سازی جذب سطحی غیرمتعادل مبتنی بر تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها، می بایست برای مقدار β ، عددی معادل با $\beta = K_{att}\epsilon$ وارد گردد (ε، تخلخل موثر محیط متخلخل، K_{att} ، نرخ چسبندگی ذرات کلوئیدی به دانه های بستر محیط متخلخل، که مقدار آن در صورت وجود اطلاعات کافی مبتنی بر آنچه در بخش ۳-۲-۴-۲ این گزارش پژوهش بیان گردید محاسبه می گردد و در غیر اینصورت می بایست مقدار آن با استفاده از روش های واسنجی^{۱۷۸} با مطابقت دادن نمودار منحنی رخنه تجربی حاصل از کار آزمایشگاهی با منحنی رخنه حاصل از اجرای مدل عددی MT3DMS تعیین نمود). برای ضریب K_d

177 - First order mass transfer rate

178 - Calibrated

نیز می بایست عددی بسیار بزرگ به عنوان داده ورودی به مدل عددی MT3DMS داده شود تا بتوان ترم دوم سمت راست معادله (۲-۱۹) معادل صفر در نظر گرفت و معادله تبدیل به معادله (۳-۷) گردد.

$$\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \beta \left(C - \frac{\bar{C}}{K_d} \right) \quad \text{معادله در مدل MT3DMS} \quad (۳-۶)$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = K_{att} C \implies \rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = K_{att} C \varepsilon \quad \text{معادله در تئوری CFT} \quad (۳-۷)$$

۳-۴- تهیه مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)

مبتنی بر آنچه در فصل قبل بیان گردید، همانند نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) نیز هنگام قرار گرفتن در محیط آبی دانه ای شده و با تشکیل ذرات بزرگتر و سنگین نشست می کنند. لذا از آنجای که برای انجام آزمایشات نیاز به مخلوط پایدار از نانوذرات می بود، روش های مختلفی جهت پایدارسازی مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تحت بررسی قرار گرفت. روش های مورد بررسی در این پژوهش عبارتند از: استفاده از سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات^{۱۷۹} (SDS)، استفاده از پلی گلیکول اتیلن^{۱۸۰} به هنگام سنتز نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)، استفاده از نشاسته به منظور افزایش اسید هیومیک^{۱۸۱} مخلوط، استفاده از پلی اکریلیک اسید (PAA) به عنوان اصلاح کننده سطح نانوذرات.

سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات SDS توانایی پایدارسازی مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) را در غلظت بسیار پایین و برای مدت زمان بسیار کوتاه (حداکثر نیم ساعت) را دارا بود. همچنین با بررسی های بیشتر مشخص گردید، این سورفکتانت (که عامل کف کردن پودرهای شوینده نیز می باشد) خود می تواند یکی از عوامل آلودگی محیط زیست محسوب گردد، لذا از ادامه مطالعات بر روی آن صرفه نظر گردید. در ادامه مطالعات و بررسی تحقیقات برای ساخت مخلوطی پایدار از نانوذرات اکسید آهن، سفارش سنتز نانوذره اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) پوشش داده شده با پلی گلیکول اتیلن در حین سنتز نانوذرات به انستیتو پاستور ایران داده شد. مخلوط حاصل از این نوع نانوذره نیز توانایی

179 - Sodium Dodecyle Sulfate

180 - Polyethylene glycol ethylene

181 - $\text{H}_2\text{umic acid}$

پایدار بیش از دو ساعت را نداشته و نانوذرات بعد از گذشت این مدت زمان نشست می کردند. مبتنی بر مطالعات پژوهش های پیشین، نشان داده شده بود که افزایش اسید هیومیک در مخلوط نانوذرات سبب شده بود، نشست نانوذرات در محیط های آبی کمتر گردد، لذا به جهت افزایش اسید هیومیک مخلوط، نشاسته به مخلوط نانوذرات اضافه گردید. مخلوط نانوذرات اکسید آهن ترکیب شده با نشاسته نیز پایداری قابل توجه نداشت و نانوذرات بعد از گذشت ۱۵ دقیقه نشست کردند.

در ادامه مطالعات به استفاده از پلی اکریلیک اسید PAA به عنوان اصلاح کننده سطح نانوذرات و تامین کننده نیرو دافعه ی الکترواستیک پرداخته شد. پلی اکریلیک اسید یک ماده تجاری و بی خطر برای محیط زیست می باشد. پلی اکریلیک اسید دارای زنجیره هایی است که هنگامی که در آب حل می شود، پروتون های خود را از دست می دهد و در نتیجه پلیمر دارای بار منفی می شود، بنابراین با احاطه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) که دارای بار مثبت هستند، توسط گروه های کربوکسیلی شرایطی را ایجاد می کنند که نیروهای دافعه به مراتب بزرگتر از نیرو جاذبه گشته و مانع از بهم چسبیدن نانوذرات گردد و به پایداری مخلوط کمک می کند. ساخت اولین مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) به همراه پلی اکریلیک اسید (PAA) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با نسبت وزنی برابر از مواد مصرفی (نسبت وزنی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) به پلی اکریلیک اسید (PAA)) همراه با موفقیت بود و مخلوطی پایدار از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تشکیل شد. این موفقیت سبب شد تحقیقات تکمیل تری بر روی استفاده از پلی اکریلیک اسید (PAA) صورت پذیرد. بدین منظور برای تعیین بهترین روش ساخت مخلوط و مقدار نسبت وزنی بهینه مصرف پلی اکریلیک اسید (PAA) از آزمایش نشست به شرح زیر کمک گرفته شد.

۳-۴-۱- آزمایش نشست

برای ساخت مخلوط از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)، به سبب آن که عمل پایدارسازی نانوذرات بعد از سنتز آن صورت می پذیرد، نیاز به تعیین نسبت وزنی بهینه برای مشخص نمودن مقدار مصرف از هر کدام از دو ماده تشکیل دهنده مخلوط نانوذرات (نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4))، پلی اکریلیک اسید (PAA)) می بود. بدین منظور آزمایش های به منظور تعیین نسبت وزنی بهینه پلی اکریلیک مصرفی صورت پذیرفت. برای انجام این آزمایش ها، ۴ مخلوط با غلظت های ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) خالص (بدون هیچ گونه ماده تثبیت کننده) و ۱۲ مخلوط با غلظت های ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر از نانوذره اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) به همراه پلی اکریلیک اسید با نسبت وزنی ۱:۱ (۱ برابر نانوذره اکسید آهن: ۱ برابر پلی اکریلیک اسید)، ۲:۱ و ۳:۱ تهیه شد. روش ساخت مخلوط ها به این صورت است که ابتدا به اندازه مورد نیاز از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) را داخل ارلن ریخته و سپس به میزان یک-پنجم از حجم نهایی مخلوط نهایی مورد نیاز، آب مقطر به آن اضافه گردید و به مدت نیم ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک با شدت فرکانس 40kHz و توان 50W قرار داده شد تا مخلوط یکنواخت حاصل گردد. بطور همزمان در داخل یک ارلن دیگر به میزان چهار-پنجم حجم نهایی مخلوط مورد نیاز، آب مقطر ریخته و بر روی دستگاه همزن رومیزی با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد و سپس به آن به مقدار مورد نیاز پلی اکریلیک اسید (PAA) به صورت اندک اندک (ظرف مدت یک دقیقه) اضافه گردید. در نهایت بعد از اضافه کردن کل پلی اکریلیک اسید (PAA) محلول به مدت یک ساعت بر روی دستگاه همزن رومیزی با چرخش ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد تا محلول یکنواختی حاصل گردد. سپس این دو مخلوط را با هم ترکیب شد و دوباره به مدت یک ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا مخلوطی یکنواخت از نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید PAA تشکیل گردد. این مخلوط حاصل را به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا فرآیند تثبیت به شکلی

یکنواخت صورت بپذیرد. بعد از طی این مدت زمان و قبل از انجام هر آزمایش دوباره مخلوط به مدت نیم ساعت در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد.

برای انجام آزمایش نشست از هر یک از ۱۶ مخلوط از نانوذرات با غلظت های ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر نانواکسید آهن خالص و تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با نسبت وزنی ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ درون ظرف نمونه گیر مخصوص^{۱۸۲} دستگاه اسپکتروفوتومتر ریخته و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش^{۱۸۳} از هر کدام از نمونه ها به مدت ۳ ساعت آزمایش نشست گرفته شده است. نتایج آزمایش بر روی نمونه های مختلف، منحنی های می باشد که میزان کاهش کدورت نمونه را در طی زمان نشان می دهد. نمونه ای که کمترین میزان کاهش کدورت را در طی زمان داشته باشد، کمترین مقدار نشست را داشته است. نتایج این آزمایش ها در فصل چهارم ارائه و تحلیل شده است.

۳-۴-۲- آزمایش توزیع سایز ذرات و پتانسیل زتا

همچنین برای مشخص نمودن توزیع اندازه ذرات در مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید از هر مخلوط نانوذرات تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) (در نسبت وزنی تثبیت شده ۱:۲) در غلظت های ۲۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ نمونه ای تهیه و با استفاده از آزمایش توزیع سایز ذرات، دامنه تغییرات و مقدار متوسط اندازه ذرات مشخص گردید. همچنین برای نشان دادن پایداری مخلوط ها و عدم انباشت (تشکیل توده) و در نهایت عدم نشست نمونه ها، بر روی هر یک از نمونه ها آزمایش تعیین پتانسیل زتا (ζ) انجام شده است. نتایج هر دو آزمایش (نشست، توزیع سایز ذرات و پتانسیل زتا) بر روی نمونه ها در قسمت نتایج ارائه و تحلیل شده است.

۳-۵- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل

بعد از ساخت مخلوطی پایدار از نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید مرحله بعدی پژوهش، انجام آزمایش های انتقال در محیط های متخلخل یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی صورت پذیرفت. پس از انجام هر آزمایش در هر یک از محیط های متخلخل فوق الذکر به تحلیل نتایج و شبیه

182 - Cuvette

183 - UV Spectrophotometer

سازی (مدلسازی) شرایط هیدرولیکی و انتقال نانوذرات با فرض جذب سطحی غیرتعادلی^{۱۸۴} مبتنی بر تئوری فیلتراسیون کلئید (CFT) پرداخته شد.

۳-۵-۱- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی

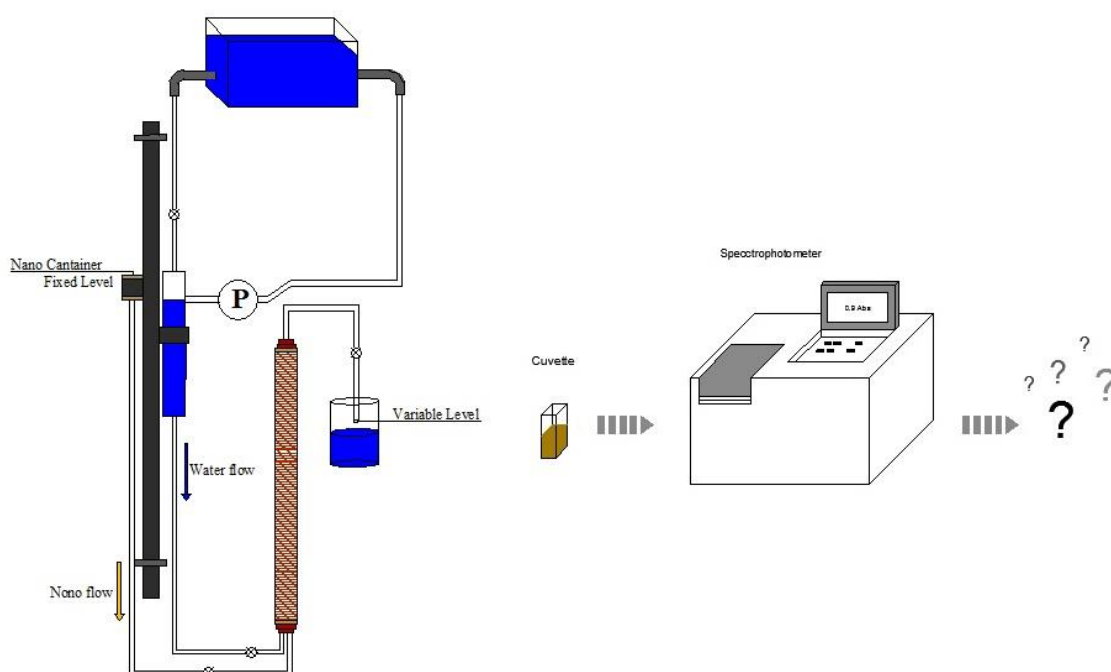
۳-۵-۱-۱- نحوه انجام آزمایش ها در آزمایشگاه

مجموعه آزمایش ها در محیط متخلخل یک بعدی در ستون آزمایشی به قطر داخلی ۳/۵ سانتیمتر و به ارتفاع ۴۰ سانتیمتر انجام شد. در ابتدای ستون آزمایش تا ارتفاع حدود ۲ سانتیمتر از خرده شیشه به عنوان یکنواخت کننده جریان ورودی استفاده شد. داخل این ستون آزمایش یک بار از گوی شیشه ای و بار دیگر از ماسه شکسته معدنی اشاره شده در بخش ۳-۲-۸ پر شد. با پر شدن کامل ستون آزمایش از گوی های شیشه ای و ماسه شکسته معدنی به ترتیب حجم فضای خالی در حدود ۱۱۰ و ۹۰ میلی متر معادل تخلخل ۰/۳۰ و ۰/۲۵ محاسبه شد. قبل از هر بار انجام آزمایش، ستون آزمایش پر شده از گوی شیشه ای (یا ماسه شکسته معدنی) با ۲۰ برابر حجم حفرات خالی محلول اسید ۰/۵ نرمال HCL اسید شوی شده و بعد از آن به میزان ۲۰ حجم حفرات خالی آب مقطر از آن عبور داده تا محیط متخلخل یکنواخت، همگن و اشباعی حاصل گردد.

در هر بار آزمایش بر روی ستون آزمایش پر شده از گوی شیشه ای، مقدار ۲۲۰ میلی لیتر (در حدود دو بار حجم حفرات خالی) مخلوط اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در غلظت های متفاوت (۲۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) با نسبت وزنی ۲:۱ (۱ برابر نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی: ۲ برابر پلی اکریلیک اسید (PAA)، که این نسبت وزنی به عنوان نسبت بهینه وزنی مواد مصرفی به کمک آزمایش نشست تعیین شده است.) از ارتفاع ۵، ۱۵ و ۲۵ سانتیمتر بالاتر از محیط متخلخل (معرف سرعت تزریق متفاوت) عمل تزریق از قسمت تحتانی صورت پذیرفت. همزمان با شروع تزریق از خروجی در گام های زمانی مساوی شروع به نمونه گیری شد. بعد از پایان تزریق مخلوط اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA)، دوباره جریان آب مقطر با همان ارتفاع

تزریق مخلوط نانوذرات ورودی، به محیط متخلخل برقرار گردید و این برقراری جریان تا شستشوی کامل محیط متخلخل با آب مقطر و صفر شدن غلظت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در خروجی ادامه داشت. تعیین غلظت نمونه های گرفته شده از خروجی ستون آزمایش، با دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش انجام شد و نمودار منحنی رخنه تجربی^{۱۸۵} (BTC) هر یک از آزمایش ها رسم گردید. در شکل (۳-۴) تصویر شماتیک از انجام ارائه شده است.

روند انجام آزمایش ها بر روی ستون آزمایش پر شده از ماسه شکسته معدنی نیز مطابق روش فوق الذکر بوده با این تفاوت که مقدار مخلوط نانوذرات تزریقی معادل ۶۰۰ میلی لیتر (در حدود ۶ برابر حجم حفرات خالی) با غلظت های متفاوت ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بوده است. دلیل بیشتر شدن حجم تزریق مخلوط نانوذرات به سبب افزایش جذب نانوذرات بر روی سطح ذرات بستر محیط متخلخل می بود. در جدول (۳-۱) شرایط انجام هر یک آزمایش ها و پارامترهای حاکم بر آن از قبیل نوع بستر و مقدار تخلخل محیط متخلخل، مقدار حجم مخلوط نانوذرات تزریق شده، ارتفاع تزریق، زمان تزریق، سرعت جریان مخلوط نانوذرات عبوری ارائه شده است.



شکل (۳-۴) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایش در محیط متخلخل یک بعدی

جدول (۱-۳) مشخصات آزمایشات انجام شده در محیط متخلخل یک بعدی

سرعت واقعی جریان عبوری (cm/s)	میزان تخلخل موثر	دبی جریان عبوری (cm ³ /s)	مدت زمان تزریق (s)	حجم تزریق (mL)	ارتفاع تزریق (cm)	غلظت مخلوط نانوذرات (PPm)	شماره آزمایش	جنس بستر
۰/۰۸۰	۰/۳	۰/۲۳۰۸۵	۹۵۳	۲۲۰	۵	۲۰	۱	محیط متخلخل شیشه ای
۰/۱۹۵	۰/۳	۰/۵۶۲۶۶	۳۹۱	۲۲۰	۱۵	۲۰	۲	
۰/۲۶۵	۰/۳	۰/۷۶۳۸۹	۲۸۸	۲۲۰	۲۵	۲۰	۳	
۰/۰۲۲	۰/۳	۰/۰۶۳۰۰	۳۰۱۳	۲۲۰	۵	۱۰۰	۴	
۰/۰۳۸	۰/۳	۰/۱۱۰۰۰	۲۰۰۰	۲۲۰	۱۵	۱۰۰	۵	
۰/۱۰۰	۰/۳	۰/۲۸۸۷۱	۷۶۲	۲۲۰	۲۵	۱۰۰	۶	
۰/۰۱۸	۰/۳	۰/۰۵۱۰۱	۴۳۱۵	۲۲۰	۵	۵۰۰	۷	
۰/۰۳۴	۰/۳	۰/۰۹۸۱۳	۲۲۴۲	۲۲۰	۱۵	۵۰۰	۸	
۰/۰۴۸	۰/۳	۰/۱۳۸۵۴	۱۵۸۸	۲۲۰	۲۵	۵۰۰	۹	
۰/۱۳۵	۰/۲۵	۰/۳۲۵۰۳	۱۸۴۶	۶۰۰	۵	۱۰۰	۱۰	محیط متخلخل ماسه شگسته معدنی
۰/۲۹۱	۰/۲۵	۰/۷۰۰۱۲	۸۵	۶۰۰	۱۵	۱۰۰	۱۱	
۰/۴۱۹	۰/۲۵	۱/۰۰۸۴۰	۵۹۵	۶۰۰	۲۵	۱۰۰	۱۲	
۰/۰۹۸	۰/۲۵	۰/۲۳۵۰۲	۲۵۵۳	۶۰۰	۵	۳۰۰	۱۳	
۰/۲۱۰	۰/۲۵	۰/۵۰۵۴۸	۱۱۸۷	۶۰۰	۱۵	۳۰۰	۱۴	
۰/۲۹۴	۰/۲۵	۰/۷۰۷۵۵	۸۴۸	۶۰۰	۲۵	۳۰۰	۱۵	
۰/۱۰۴	۰/۲۵	۰/۰۰۰۲۵	۲۴۰۰	۶۰۰	۵	۵۰۰	۱۶	
۰/۱۶۰	۰/۲۵	۰/۳۸۴۶۲	۱۵۶۰	۶۰۰	۱۵	۵۰۰	۱۷	
۰/۲۰۴	۰/۲۵	۰/۴۸۹۸۰	۱۲۶۰	۶۰۰	۲۵	۵۰۰	۱۸	

۳-۵-۱-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی

برای شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی از دو روش استفاده شده است. در روش اول با استفاده از معادله انتقال مبتنی بر فرضیات تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلئیدها، اقدام به حل عددی این معادله شد. برنامه رایانه ای به زبان ویژوال بیسیک در محیط برنامه نویسی تعبیه شده در نرم افزار میکروسافت اکسل نوشته شد. این برنامه رایانه ای با توجه به شرایط مرزی متناسب با هر آزمایش اقدام به حل عددی معادله انتقال می نمود. در این پژوهش از این نوع شبیه سازی، تنها در شبیه سازی آزمایش های انتقال نانوذرات انجام شده در محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای استفاده گردید و از آنجای که این کد برنامه قادر به شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل دویعدی و سه بعدی نمی باشد به همین قدر بسنده گردید. در روش دوم با استفاده از نرم افزارهای واسطه گرافیکی شبیه ساز کمی و کیفی جریان آبهای زیرزمینی (که در این پژوهش از نرم افزار ویژوال مادفلو^{۱۸۶} استفاده شده است) عمل شبیه سازی کمی و کیفی انتقال نانوذرات صورت پذیرفت. از این روش برای شبیه سازی تمامی آزمایش های در محیط متخلخل یک بعدی در دو محیط پر شده از گوی شیشه ای و ماسه شکسته معدنی استفاده گردید.

۳-۵-۱-۲-۱- شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی به کمک کد برنامه

رایانه ای

از یک برنامه کامپیوتری به زبان ویژوال بیسیک برای شبیه سازی انتقال نانوذرات از معادله انتقال آلاینده ها (۳-۸) که در بخش ۲-۳-۱ به آن ارائه شده است استفاده شد. برای محاسبه ترم جذب سطحی معادله انتقال، شرایطی تحت دیدگاه جذب سطحی غیرتعادلی ذرات (مکانسیم جذب سطحی جنبشی ذرات مرتبه اول) و با صرف نظر کردن از دفع ذرات چسبیده به سطح دانه های بستر محیط متخلخل، شرایطی همانند تئوری انتقال فیلتراسیون کلئیدها در نظر گرفته شد. معادله مورد استفاده

برای محاسبه ترم جذب سطحی در معادله انتقال همان معادله (۱۹-۲) می باشد ولیکن برای مقدار K_{det} عدد صفر در نظر گرفته شده است. لذا معادله (۱۹-۲) تبدیل به معادله (۹-۳) شده است.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (۸-۳)$$

$$\frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = K_{att} C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} K_{det} S \xrightarrow{K_{det}=0} \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = K_{att} C \quad (۹-۳)$$

از ترکیب دو معادله (۸-۳) و (۹-۳) معادله انتقال آلاینده ها در یک محیط یک بعدی با یک جریان یک بعدی منطبق بر تئوری فیلتراسیون کلئیدها مطابق معادله (۱۰-۳) حاصل می گردد.

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - K_{att} C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (۱۰-۳)$$

برای حل عددی معادله فوق ابتدا آن را بدون بعد کرده و سپس با توجه به روش های مرسوم در هیدرولیک محاسباتی^{۱۸۷} (CFD) عمل گسسته سازی آن صورت پذیرفته است. برای بی بعد کردن معادله (۱۰-۳) از مجموعه روابط زیر استفاده شده است. فرم بدون بعد معادله (۱۰-۳) به فرم معادله (۱۱-۳) می باشد.

$$X^* = \frac{x}{L}, \quad U^* = \frac{U}{U_0}, \quad t^* = \frac{t U_0}{L}$$

$$D_x^* = \frac{D_x}{L U_0}, \quad K_{att}^* = \frac{K_{att} L}{U_0}, \quad C^* = \frac{C}{C_0}$$

که در آن:

L : طول ستون آزمایش، U_0 : سرعت جریان آب منفدی در ستون آزمایش، C_0 : غلظت مخلوط نانوذرات تزریق شده می باشند.

$$D_x^* \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} - U^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} - K_{att}^* C^* = \frac{\partial C^*}{\partial t^*} \quad (۱۱-۳)$$

برای حل عددی معادله (۱۱-۳) از بین روش های مختلف، از روش ضمنی لاسون^{۱۸۸} به دلیل بی قید و شرط پایدار بودن آن استفاده شد که در آن از تقریب تفاضل مرکزی مرتبه دوم برای گسسته سازی مشتقات مکانی و از تقریب پیشرو مرتبه اول برای گسسته سازی مشتق زمانی استفاده می شود. با

187 - Computational Fluid Dynamics

188 - Laasonen Method

گسسته سازی مشتقات و ساده سازی آنها معادله ی (۳-۱۱) به فرم معادله (۳-۱۲) تبدیل شد (برای ساده شدن فهم معادله از علامت $(*)$ بر روی هر پارامتر صرفه نظر شد). برای حل عددی معادله (۳-۱۲) از روش دستگاه معادلات سه قطری^{۱۸۹} استفاده شد (برای آگاهی بیشتر از این روش می توان به (احمد رضا عظیمیان، ۱۳۸۳) مراجعه نمود). با استفاده از معادله شماره (۳-۱۲) و قرار دادن شرایط اولیه و مرزی متناسب با شرایط هر آزمایش، اقدام به حل عددی معادله انتقال همرفت-پخشیدگی برای هر آزمایش کرده و در نهایت نمودار منحنی رخنه محاسباتی برای هر یک از آزمایش ها ترسیم شد.

$$\left[-\frac{D_x \Delta t}{\Delta x^2} - \frac{U \Delta t}{2 \Delta x}\right] C_{i-1}^{n+1} + \left[1 + \frac{2 D \Delta t}{\Delta x^2} + K_{att} \Delta t\right] C_i^{n+1} + \left[-\frac{D_x \Delta t}{\Delta x^2} + \frac{U \Delta t}{2 \Delta x}\right] C_{i+1}^{n+1} = C_i^n \quad (۳-۱۲)$$

شرایط اولیه و مرزی بکار گرفته برای حل عددی معادله انتقال همرفت-پخشیدگی عبارتند:

(۱) Δx : برابر با یک سانتیمتر در نظر گرفته شد. بیان دیگر طول کل ستون آزمایش (که ۴۰ سانتیمتر

می بود) به ۴۰ قسمت مساوی تقسیم شده است.

(۲) Δt : برابر با یک ثانیه در نظر گرفته شد.

(۳) U : سرعت جریان آب منفذی، که از تقسیم دبی جریان عبوری (حجم آب عبوری در واحد زمان) بر

$$\text{حاصلضرب تخلخل موثر در مساحت سطح مقطع لوله محاسبه گردید. } (U = \frac{Q}{\varepsilon A})$$

(۴) C_0 : غلظت مخلوط نانوذرات تزریق شده در ابتدای لوله آزمایش (برابر با مقدار غلظت مخلوط نانوذرات

عبوری در نظر گرفته شد).

(۵) D_x : ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی، برای محاسبه مقدار آن برای هر آزمایش از روش توضیح

داده شده در زیر استفاده شده است.

(۶) K_{att} : ضریب نرخ چسبندگی ذرات، که مبتنی بر تئوری کلاسیک فیلتراسیون CFT مطابق توضیحات

ذیل برای هر آزمایش محاسبه شده است.

برای محاسبه و داشتن حدس اولیه ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی (D) با استفاده از داده های

آزمایشگاهی (منحنی رخنه تجربی، BTC) از روش Charbeneau استفاده شد (Charbeneau, ۲۰۰۸). برای

استفاده از این روش ابتدا محور افقی (زمان) هر یک از منحنی رخنه تجربی بدست آمده از انجام هر آزمایش بی بعد گردید. برای بی بعد کردن محور افقی (زمان) از رابطه های $T = \frac{tU}{L}$ و $\xi = \frac{T-1}{\sqrt{2T}}$ که در آن U سرعت دارسی (سرعت واقعی) مخلوط نانوذرات عبوری، t زمان طی شده از شروع آزمایش و L طول ستون آزمایش می باشد استفاده شد. سپس دوباره هر یک از منحنی های رخنه تجربی با خصوصیت محور افقی (ξ) و محور قائم نسبت $(\frac{C}{C_0})$ برای هر آزمایش ترسیم گردید. سپس با استفاده از معادله شماره (۳-۱۳) و نمودارهای بازتولید شده، مقدار تجربی ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی (D) برای هر آزمایش محاسبه شد و نتایج آن در جدول (۳-۲) ارائه شده است. نمودارهای بازتولید شده در فصل چهارم ارائه گردیده است. شایان ذکر است که مقدار تجربی ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی (D)، به عنوان داده اولیه در برنامه رایانه ای وارد شده و سپس این برنامه شروع به حل عددی معادله انتقال کرده و با ترسیم نمودار حاصل از نتایج اجرای برنامه (منحنی رخنه محاسباتی) و مطابقت دادن آن با منحنی رخنه تجربی (BTC) حاصل از انجام آزمایش در آزمایشگاه، در صورت لزوم و در موارد محدود نیاز بود اصلاحات لازم برای انطباق دو منحنی برهم صورت گرفت (Charbeneau, ۲۰۰۸).

$$D = \frac{UL}{4} (\xi_{0.84} - \xi_{0.16}) \quad (۳-۱۳)$$

که در آن:

$\xi_{0.84}$: مقدار ξ در لحظه ی که مقدار نسبت $(\frac{C}{C_0})$ برابر با ۰/۸۴ می باشد، $\xi_{0.16}$: مقدار ξ در لحظه

ی که مقدار نسبت $(\frac{C}{C_0})$ برابر با ۰/۱۶ می باشد.

برای محاسبه K_{att} از فرضیه فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها (CFT) که در بخش های (۲-۳-۳) و (۲-۳-۲)

(۳-۲-۴) شرح داده شد استفاده می شود. براساس این فرضیه برای محاسبه ضریب نرخ چسبندگی ذرات

(K_{att}) می توان از رابطه شماره (۳-۱۴) استفاده نمود (Tufenkji و Elimelech سال ۲۰۰۴b).

$$K_{att} = K_d = \frac{3(1-\varepsilon)U}{2d_c} \alpha \eta_0 \quad (۳-۱۴)$$

که در آن:

d_c : قطر ذرات محیط متخلخل، α : ضریب جذب سطحی ذرات (که بیان کننده احتمال برخورد منجر به جذب بین ذرات معلق جریان مخلوط نانوذرات ورودی با ذرات محیط متخلخل می باشد) که با استفاده از رابطه شماره (۳-۱۵) قابل محاسبه می باشد (Yao و همکاران، ۱۹۷۱ و Elimelech و همکاران، ۲۰۰۴)، η_0 : راندمان برخورد یک ذره از محیط متخلخل^{۱۹۰} (که توصیف کننده نسبت تعداد ذره های برخورد کننده معلق در مخلوط نانوذرات عبوری به یک ذره از محیط متخلخل به کل ذرات منتقل شده به سمت آن ذره از محیط متخلخل است).

راندمان برخورد یک ذره به محیط متخلخل (η_0) که تابعی از خصوصیات فیزیکی محیط متخلخل مانند اندازه ذرات محیط متخلخل، تخلخل،... و خصوصیات فیزیکی مخلوط نانوذرات همانند سرعت دارسی، دما، اندازه ذرات معلق و سایر متغیرهای قابل محاسبه است، با استفاده از رابطه ارائه شده توسط Tufenkji محاسبه می شود. (Elimelech و همکاران، ۲۰۰۴، Tufenkji و Elimelech سال 2004b).

$$\alpha = \frac{-2d_c}{3(1-\varepsilon)L\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (۳-۱۵)$$

که در آن:

d_c : قطر ذرات محیط متخلخل، ε : نسبت تخلخل موثر محیط متخلخل، L : طول ستون آزمایش، C, C_0 : غلظت مخلوط نانوذرات در موقعیت ابتدا و انتهای ستون آزمایش.

حال با جایگذاری معادله شماره (۳-۱۵) در معادله شماره (۳-۱۴) مقدار ضریب چسبندگی ذرات (K_{att}) به فرم ساده تر زیر قابل محاسبه بوده و برای هر آزمایش با توجه نتایج آزمایشگاهی آن (منحنی رخنه تجربی و پارامترهای جدول (۳-۱)) محاسبه و مقدار آن در جدول (۳-۲) ارائه شده است.

$$K_{att} = \frac{3}{2} \frac{(1-\varepsilon)U}{d_c} \alpha \eta_0 = \frac{3}{2} \frac{(1-\varepsilon)U}{d_c} \times \left(\frac{-2d_c}{3(1-\varepsilon)L\eta_0} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \right) \times \eta_0 = -\frac{U}{L} \times \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (۳-۱۶)$$

همانطور که گفته شد برای حل عددی معادله انتقال کلوئیدها در محیط متخلخل نیاز است معادله گسسته سازی شده (۳-۱۲) بر روی دامنه مکانی و زمانی مورد نظر حل گردد. برای این کار یک برنامه

به زبان ویژوال بیسیک^{۱۹۱} تهیه گردید. حال با قرار دادن شرایط اولیه و مرزی متناسب با شرایط هر آزمایش انجام شده بر روی محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای (مقادیر جدول (۲-۳))، حل عددی معادله انتقال همرفت-پخشیدگی برای هر آزمایش انجام و در نهایت نمودار منحنی رخنه محاسباتی برای هر یک از آزمایش ها ترسیم شد. که نتایج در فصل چهارم ارائه شده است.

جدول (۲-۳) پارامترهای کاربردی در شبیه سازی انتقال نانو ذرات در محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای

شماره آزمایش	غلظت نانوسیال ppm	شیب هیدرولیکی	مدت زمان شبیه سازی (s)	U (m/s)	$\frac{C}{C_0}$	K_d (1/s)	D (m ² /s)
۱	۲۰	۰/۱۲۵	۱۲۰۰	۰/۰۰۰۸۰	۰/۸۸	$۲/۵۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۹/۰۰۰ \times ۱۰^{-۷}$
۲	۲۰	۰/۳۷۵	۴۰۰	۰/۰۰۱۹۵	۰/۹۰	$۵/۱۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۰۲۰ \times ۱۰^{-۶}$
۳	۲۰	۰/۶۲۵	۳۰۰	۰/۰۰۲۶۵	۰/۹۵	$۳/۴۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۵۰۰ \times ۱۰^{-۵}$
۴	۱۰۰	۰/۱۲۵	۳۱۲۰	۰/۰۰۰۲۲	۰/۹۳	$۴/۶۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۹/۲۵۰ \times ۱۰^{-۸}$
۵	۱۰۰	۰/۳۷۵	۲۱۰۰	۰/۰۰۰۳۸	۰/۹۵	$۴/۹۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۰۰۰ \times ۱۰^{-۶}$
۶	۱۰۰	۰/۶۲۵	۸۴۰	۰/۰۰۱۰۰	۰/۹۷	$۷/۶۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۲/۰۰۰ \times ۱۰^{-۶}$
۷	۵۰۰	۰/۱۲۵	۴۵۰۰	۰/۰۰۰۱۸	۰/۸۸	$۵/۷۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۷/۵۰۰ \times ۱۰^{-۷}$
۸	۵۰۰	۰/۳۷۵	۳۰۰۰	۰/۰۰۰۳۴	۰/۹۰	$۹/۰۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۵۰۰ \times ۱۰^{-۷}$
۹	۵۰۰	۰/۶۲۵	۱۷۴۰	۰/۰۰۰۴۸	۰/۹۲	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۷۵۰ \times ۱۰^{-۶}$

۳-۵-۱-۲- شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو

در این روش برای شبیه سازی حرکت مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی از نرم افزار واسطه گرافیکی شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو (Visual MODFLOW) استفاده شده است. برای شبیه سازی کمی از مدل عددی MODFLOW 2000 و برای شبیه سازی کیفی از مدل MT3DMS تعبیه شده در نرم افزار ویژوال مادفلو (Visual MODFLOW)

version 2011.1) استفاده شده است. هر شبیه سازی انتقال در نرم افزار ویژوال مادفلو از چهار بخش اصلی ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)، تعیین کردن پارامترهای محیط متخلخل و شرایط مرزی، تنظیمات مربوط به مدل کمی و کیفی و اجرای مدل های عددی MODFLOW 2000 و MT3DMS تشکیل شده است.

برای مدلسازی در برنامه ویژوال مادفلو ابتدا لازم است که اطلاعات کلی از قبیل تعیین مسیر مدلسازی و تعیین مشخصات نوع کد مدل جریان (جریان با چگالی ثابت یا متغیر در کل سطح مدل)، انتخاب نوع کد برنامه مدل شبیه ساز کمی و کیفی انتقال، دائمی بودن یا غیر دائمی بودن جریان آب زیرزمینی، مدت زمان کل شبیه سازی، مشخصات از محیط متخلخل (همانند ضرایب هدایت هیدرولیکی، تخلخل موثر و ضریب پراکندگی، نوع مکانسیم جذب سطحی و ...، که این پارامترها را می توان در حین انجام فرآیند شبیه سازی اصلاح نمود) تعریف شود.

برای شروع مدلسازی برای شبیه ساز کمی جریان از مدل عددی MODFLOW 2000 و برای شبیه ساز کیفی انتقال مدل عددی MT3DMS انتخاب گردید. در قسمت بعد رژیم جریان برای تمامی آزمایش ها دائمی در نظر گرفته شد و زمان شبیه سازی، مقدار ضریب هدایت هیدرولیکی، میزان تخلخل کل و موثر متناسب با آزمایش واقعی (داده های جدول (۳-۱)) وارد گردید. در قسمت تعیین پارامترهای کیفی ابتدا داده های ورودی پیش فرض برنامه رو قبول کرده و در ادامه به کمک روش واسنجی که در ادامه شرح داده شده است. مقادیر دقیق آنها محاسبه و وارد گردید. در ادامه در قسمت انتخاب نوع روش

پرشده با گوی شیشه ای برابر با $0/3$ و برای ستون آزمایش پر شده از ماسه شکسته معدنی برابر $0/25$ محاسبه شد.

اولین سلول در سمت چپ شبکه توری مدل به عنوان ورودی جریان دارای شرط مرزی با شار ثابت^{۱۹۲} (چاه با مختصات $(x=0/0025, y=0/0155)$) برحسب متر و با دبی تزریق ثابت، دبی چاه برای هر آزمایش مطابق جدول (۳-۱) وارد شده است) در نظر گرفته شد. آخرین سلول در سمت راست شبکه توری مدل به عنوان خروجی دارای شرط مرزی با بار هیدرولیکی ثابت^{۱۹۳} (به اندازه $3/1$ سانتیمتر، به اندازه ارتفاع لایه مدل تا همواره سلول اشباع باشد) در نظر گرفته شد. با فرض کردن این نوع شرایط مرزی امکان ایجاد جریان یکنواخت (با سرعت دلخواه) در تمامی طول مسیر مدل فراهم گردید. سایر مرزهای طرفین، بالا و پایین به صورت مرز بدون جریان و بصورت بسته در نظر گرفته شد. شایان ذکر است که در مدلسازی و ایجاد شبکه توری فرض شده است ستون آزمایش به صورت افقی و جریان در آن از سمت چپ به راست می باشد، در حالی که ستون آزمایش واقعی در آزمایشگاه قائم و جریان در آن از پایین به بالا بوده است. علت انتخاب این نوع شبکه توری مدل در برنامه شبیه ساز گرافیکی ویتوال مادفلو وجود محدودیت در تعداد ایجاد لایه ها و همچنین عدم مشخص بودن ضریب آبدهی ویژه در بین لایه ها بود. همچنین ذکر این نکته بجا می باشد که فرض این نوع شبکه توری در مدلسازی، خطایی در میزان انتقال نانوذرات ایجاد نخواهد کرد، چرا که هدف از ایجاد یک مدل کمی تنها بدست آوردن میدان سرعت جریان در تمامی سلول های مدل می باشد و از آنجایی که میدان سرعت یکنواخت مشابه آزمایش واقعی در آزمایشگاه با توجه به شرایط مرزی فوق ایجاد شده است، غیر عمودی بودن ستون آزمایش در مدلسازی و همچنین مقدار ضریب هدایت هیدرولیکی در نظر گرفته شده برای هر یک از محیط های متخلخل پر شده با گوی شیشه ای یا ماسه شکسته معدنی تاثیری بر میزان انتقال نانوذرات نخواهد داشت.

192 - Constant- Flux

193 - Constant- Head

اطلاعاتی که تا الان وارد مدل گردیده است، مربوط به شبیه سازی کمی جریان مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی بود و نیاز هست علاوه بر این اطلاعات، داده های مربوط به شبیه سازی کیفی نیز وارد مدل گردد. از جمله این داده ها می توان به غلظت جریان ورودی، غلظت اولیه در سرتاسر محیط، ضرایب پراکندگی طولی (α_L)، نسبت پراکندگی طولی به عرضی و عمودی، چگالی حجمی^{۱۹۴} (ρ_b) و همچنین تخمین مقدار ضریب چسبندگی K_{att} اشاره نمود. برای تخصیص دادن غلظت به جریان ورودی از دستور Point Source در منو Boundaries استفاده شد. با اجرا این دستور و انتخاب موقعیت چاه تزریق، حتی می توان برای زمان های مشخص (یک پریود خاص از زمان روشن بودن چاه) به جریان ورودی غلظت تخصیص داد. غلظت اولیه در سرتاسر مدل صفر انتخاب گردیده است.

پارامتر بعدی که می بایست تعیین گردد، ضریب پراکندگی طولی است. برای مشخص نمودن ضریب پراکندگی از آنجایی که مقدار آن وابسته به شرایط فیزیکی محیط متخلخل (اندازه ذرات، ضریب هدایت هیدرولیکی و میزان تخلخل) است، به روش مرسوم در مدل های دوبعدی و سه بعدی ابتدا یک محلول ردیاب غیر واکنشی تزریق و مبتنی بر نتایج حاصل از تزریق (منحنی رخنه تجربی) مقدار آن را با واسنجی^{۱۹۵} محاسبه شد. در مدل یک بعدی نیز یک مجموعه آزمایش برای محاسبه ضریب پراکندگی طولی از مخلوط نانوذرات با غلظت کم به عنوان محلول ردیاب انجام شد. همانطور که قبلا نیز اشاره گردید برنامه های شبیه ساز گرافیکی نظیر ویژوال مادفلو قادر به واسنجی برای مشخص نمودن آن نمی باشند. لذا ابتدا با یک حدس اولیه برای ضریب پراکندگی (با توجه به روش های ارائه شده توسط محمودیان شوشتری، ۱۳۸۹) برای این مقدار، شبیه سازی حرکت جریان مخلوط نانوذرات انجام و با مطابقت دادن منحنی های رخنه آزمایشگاهی و نتایج حاصل از اجرای برنامه ویژوال مادفلو عمل واسنجی صورت پذیرفت. در این پژوهش برای واسنجی از روش تحلیل حساسیت استفاده شد. برای داشتن حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی، ابتدا چند عدد به عنوان مقدار اولیه ضریب پراکندگی به عنوان داده ورودی به نرم افزار ویژوال مادفلو وارد و برنامه اجرا شد، سپس با مقایسه بصری نتایج

194 - Bulk density

195 - Calibration

حاصل از اجرای مدل با نتایج آزمایشگاهی، عددی که منحنی رخنه محاسباتی متناسب با آن بهترین برازش را با منحنی رخنه تجربی حاصل نمود، به عنوان حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی انتخاب گردید. حال برای محاسبه دقیق تر ضریب پراکندگی این حدس اولیه را در ضرایب 0.05 ، 0.75 ، 1.5 ، 2 ضرب گردید و با توجه به مقادیر جدید محاسبه شده برای ضریب پراکندگی عملیات شبیه سازی انتقال در برنامه ویژوال مادفلو دوباره تکرار شد و در نهایت مقدار مجموع خطا مربعات (اختلاف بین منحنی رخنه آزمایشگاهی و حاصل از شبیه سازی در برنامه ویژوال مادفلو در گام های زمانی مشخص شده از قبل) محاسبه و کمترین مقدار خطا مربعات معرف بهترین مقدار ضریب پراکندگی برای هر آزمایش بود. بدین منظور از نتایج آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به غلظت 20 میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق 5 سانتیمتر برای تعیین مقدار ضریب پراکندگی محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای به روش فوق الذکر استفاده شد و مقدار ضریب پراکندگی طولی برابر با 0.04 متر به عنوان بهترین مقدار تعیین گردید که نتایج کامل این بررسی ها در فصل چهارم ارائه شده است.

برای تعیین مقدار ضریب پراکندگی طولی برای محیط متخلخل یک بعدی پر شده از ماسه شکسته معدنی نمی توان مشابه محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای، تنها به نتایج آزمایش انتقال مخلوط با کمترین غلظت اکتفا نمود، چرا که در هر بار آزمایش، ماسه داخل ستون آزمایش تعویض می شد. از آنجای که مقدار ضریب پراکندگی طولی جزی از مشخصه های وابسته به فیزیک بستر محیط متخلخل می باشد، لذا می بایست برای هر آزمایش انتقال مقدار ضریب پراکندگی را محاسبه نمود. بدین منظور برای محاسبه ضریب پراکندگی طولی برای هر آزمایش انتقال ابتدا یک محلول ردیاب عبور داده شد. سپس با توجه به نتایج آزمایش محلول ردیاب (منحنی رخنه تجربی) و با استفاده از روش واسنجی به کمک تحلیل حساسیت مشابه حالت قبل مقدار ضریب پراکندگی طولی محاسبه گردید. نتایج این واسنجی و تحلیل حساسیت در فصل چهارم ارائه شده است. مقدار نسبت ضریب پراکندگی عرضی به طولی و عمودی به طولی برای هر دو محیط متخلخل پر شده از گوی شیشه

ای و ماسه شکسته معدنی به ترتیب برابر با ۰/۱ و ۰/۰۱ فرض شد. ضریب پخشیدگی مولکولی برای نانوذرات اکسید آهن برابر با 5×10^{-11} در نظر گرفته شد.

برای محاسبه ی چگالی حجمی (ρ_b) (یا همان وزن مخصوص خشک، با بعد ML^{-3}) محیط متخلخل از رابطه زیر استفاده شده است.

$$\gamma_d = \frac{G_s \gamma_w}{1+e} \quad (24-3)$$

که در آن G_s : چگالی دانه های^{۱۹۶} محیط متخلخل (که برای گوی شیشه ای برابر با ۲/۵ و برای ماسه شکسته معدنی برابر با ۲/۶۵ بود)، γ_w وزن مخصوص آب (برابر با 1000 kg/m^3)، e نسبت تخلخل است. از این رو مقدار چگالی حجمی با توجه به رابطه فوق برای گوی شیشه ای 1875 kg/m^3 و برای ماسه شکسته معدنی مقدار 1855 kg/m^3 محاسبه شد.

پارامتر پایانی که در این بخش می بایست وارد مدل گردد، تعیین مقدار ضریب چسبندگی K_{att} می باشد. از آنجای برنامه شبیه ساز گرافیکی ویژوال مادفلو قادر به واسنجی مقدار ضریب چسبندگی K_{att} نمی باشند، لذا باید مقدار ضریب چسبندگی K_{att} را با توجه به شرایط و داده های برداشت شده از انجام آزمایش و با استفاده از فرمولهای ارائه شده در بخش ۳-۵-۱-۲-۱ محاسبه نمود و یا مقدار آن را با استفاده از نتایج انجام آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات به کمک واسنجی به روش تحلیل حساسیت مشابه قبل تعیین نمود. در این پژوهش برای محیط متخلخل یک بعدی پر شده از گوی شیشه ای، مقدار ضریب چسبندگی K_{att} با استفاده از داده برداشت شده از انجام هر آزمایش و فرمول محاسبه و در جدول (۲-۳) ارائه شده است، ولی باید در نظر داشت مقدار عددی که در برنامه شبیه ساز گرافیکی ویژوال مادفلو برای آن منظور می گردد، با توجه به رابطه مورد استفاده در نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی مکانیسم جذب سطحی، می بایست در مقدار ضریب تخلخل موثر محیط متخلخل نیز ضرب گردد و نتیجه حاصل ضرب می بایست در برنامه وارد گردد (توضیحات تکمیلی در بخش ۳-۲-۳-۳ بیان شده است).

از آنجایی که در شبیه سازی انتقال ذرات در محیط های متخلخل دوبعدی و سه بعدی مرسوم است که مقدار پارامترهای کیفی از جمله مقدار ضریب چسبندگی K_{att} به کمک واسنجی تعیین گردد، برای محیط متخلخل یک بعدی پر شده با ماسه شکسته معدنی برای تعیین مقدار ضریب چسبندگی K_{att} از روش واسنجی به کمک تحلیل حساسیت استفاده شد. در این روش نیز مشابه قبل در ابتدا یک عدد به عنوان حدس اولیه برای مقدار ضریب چسبندگی K_{att} محاسبه گردید. برای داشتن حدس اولیه برای ضریب چسبندگی، ابتدا چند عدد به عنوان مقدار اولیه ضریب چسبندگی به عنوان داده ورودی به نرم افزار ویژوال مادفلو وارد و برنامه اجرا شد، سپس با مقایسه بصری نتایج حاصل از اجرای مدل با نتایج آزمایشگاهی، عددی که منحنی رخنه محاسباتی متناسب با آن بهترین برازش را با منحنی رخنه تجربی حاصل نمود، به عنوان حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی انتخاب گردید. از آنجایی که تغییرات اندک این پارامتر تغییرات زیادی در نتایج خروجی می گذارد. در هنگام واسنجی به روش تحلیل حساسیت، این مقدار حدس اولیه برای ضریب چسبندگی K_{att} در ضرایب $0/8$ ، $0/9$ ، 1 ، $1/1$ ، $1/2$ ضرب شده و با توجه به این مقادیر جدید برای ضریب چسبندگی K_{att} عملیات شبیه سازی انتقال در برنامه ویژوال مادفلو دوباره تکرار و مقدار مجموع خطا مربعات (اختلاف بین منحنی رخنه آزمایشگاهی و حاصل از شبیه سازی در برنامه ویژوال مادفلو در گام های زمانی مشخص شده از قبل) محاسبه گردید. ضریب چسبندگی K_{att} با کمترین مقدار مجموع خطا مربعات معرف بهترین مقدار ضریب چسبندگی K_{att} می باشد. به طور خلاصه بخشی از پارامترهای مورد نیاز شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی به کمک برنامه شبیه ساز گرافیکی ویژوال مادفلو از قبیل دبی چاه تزریق، مدت زمان شبیه سازی، غلظت مخلوط نانوذره تزریق شده، میزان تخلخل و ضریب چسبندگی K_{att} در جدول (۳-۳) ارائه شده است.

جدول (۳-۳) مشخصات داده های مورد استفاده در شبیه سازی انتقال نانوذرات به کمک نرم افزار ویژوال مادفلو

جنس بستری	شماره آزمایش	غلظت مخلوط نانوذرات (PPm)	ارتفاع تزریق (cm)	مدت زمان شبیه سازی (s)	دبی چاه تزریق (cm ³ /s)	میزان تخلخل موثر	ضریب پراکندگی طولی α	$K_d = K_{att}$ (1/s)	$=K_{att}\epsilon\beta$ (1/s)
محیط متخلخل شیشه ای	۱	۲۰	۵	۱۴۴۰	۰/۲۳۰۸	۰/۳	۰/۰۰۴	$۲/۵۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۷/۶۸ \times ۱۰^{-۵}$
	۲	۲۰	۱۵	۴۲۰	۰/۵۶۲۷	۰/۳	۰/۰۰۴	$۵/۱۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۵۴۲ \times ۱۰^{-۴}$
	۳	۲۰	۲۵	۳۲۰	۰/۷۶۳۹	۰/۳	۰/۰۰۴	$۳/۴۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۰۲ \times ۱۰^{-۴}$
	۴	۱۰۰	۵	۳۰۰۰	۰/۰۶۳۰	۰/۳	۰/۰۰۴	$۴/۶۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۳۸ \times ۱۰^{-۵}$
	۵	۱۰۰	۱۵	۲۵۸۰	۰/۱۱۰۰	۰/۳	۰/۰۰۴	$۴/۹۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۳۸ \times ۱۰^{-۵}$
	۶	۱۰۰	۲۵	۹۶۰	۰/۲۸۸۷	۰/۳	۰/۰۰۴	$۷/۶۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۵۳ \times ۱۰^{-۵}$
	۷	۵۰۰	۵	۴۴۴۰	۰/۰۵۱۰	۰/۳	۰/۰۰۴	$۵/۷۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۷۰ \times ۱۰^{-۵}$
	۸	۵۰۰	۱۵	۳۴۲۰	۰/۰۹۸۱	۰/۳	۰/۰۰۴	$۹/۰۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۲/۷۰ \times ۱۰^{-۵}$
	۹	۵۰۰	۲۵	۱۵۶۰	۰/۱۳۸۵	۰/۳	۰/۰۰۴	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۳/۰۰ \times ۱۰^{-۵}$
محیط متخلخل ماده شکسته معدنی	۱۰	۱۰۰	۵	۱۹۸۰	۰/۳۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵۰	$۶/۸۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۷۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۱	۱۰۰	۱۵	۱۹۸۰	۰/۷۰۰	۰/۲۵	۰/۰۲۰	$۲/۱۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۵/۲۵ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۲	۱۰۰	۲۵	۶۰۰	۱/۰۰۸۴	۰/۲۵	۰/۰۱۰	$۲/۶۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۶/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۳	۳۰۰	۵	۲۹۴۰	۰/۲۳۵	۰/۲۵	۰/۰۲۰	$۶/۸۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۷۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۴	۳۰۰	۱۵	۱۲۰۰	۰/۵۰۵۵	۰/۲۵	۰/۰۲۰	$۱/۳۶ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۴۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۵	۳۰۰	۲۵	۱۲۰۰	۰/۷۰۷۵	۰/۲۵	۰/۰۲۰	$۱/۲۸ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۲۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۶	۵۰۰	۵	۲۴۰۰	۰/۰۰۰۲۵	۰/۲۵	۰/۰۱۰	$۱/۴۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۷	۵۰۰	۱۵	۱۵۶۰	۰/۳۸۵۰	۰/۲۵	۰/۰۲۵	$۱/۷۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۲۵ \times ۱۰^{-۴}$
	۱۸	۵۰۰	۲۵	۱۲۶۰	۰/۴۸۹۸	۰/۲۵	۰/۰۱۰	$۱/۶۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۴/۱۰ \times ۱۰^{-۴}$

۳-۵-۱-۲-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددی کمی (MODFLOW 2000)

تنظیماتی که در این بخش می بایست انجام گیرد عبارتند از: تنظیمات گام زمانی^{۱۹۷} برای حل عددی کد مدل، تعیین بار پیزومیک (هد هیدرولیکی) اولیه^{۱۹۸} در سرتاسر مدل، تعیین نوع بسته حل کننده^{۱۹۹}، نوع لایه^{۲۰۰}، تنظیمات خروجی گرفتن از نتایج^{۲۰۱}.

از آنجای که در مدلسازی جریان مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی به صورت دائمی فرض شد، گزینه تنظیمات گام زمانی غیر فعال بود، ولی برای جریان غیر دائمی باید گام های زمانی به برنامه معرفی شود. به سبب دائمی فرض شدن جریان مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی، مقدار فرض شده برای بار پیزومیک (هد هیدرولیکی) اولیه تاثیری بر نتایج نهایی شبیه سازی کمی ندارد، لذا مقدار آن را برابر با عرض لایه (۳/۱ سانتیمتر) فرض شد. در شبیه سازی های غیردائمی مقدار بار پیزومیک اولیه بسیار اهمیت داشته و بطور دقیق مشخص می گردد. از بسته حل کننده ی PCG برای مدل حل کننده MODFLOW2000 (مدل شبیه ساز کمی جریان) انتخاب شد. لایه ی مدل بصورت محصور (نوع صفر) در نظر گرفته شد.

۳-۵-۱-۲-۴- تنظیمات مربوط به مدل عددی کیفی (MT3DMS)

تنظیمات مدل عددی کیفی (MT3DMS) شامل: تنظیمات حل کننده ها^{۲۰۲} (شامل: نحوه گسسته سازی ترم همرفت^{۲۰۳}، تنظیمات بسته حل کننده GCG، تنظیمات گام زمانی)، تنظیمات مدت زمان شبیه سازی کیفی و گام های زمانی برای خروجی گرفتن از نتایج^{۲۰۴}، نسبت دادن غلظت اولیه^{۲۰۵} می باشد. در قسمت تنظیمات حل کننده ها، برای نحوه گسسته سازی ترم همرفت از روش کاهش تغییرات

197 - Time Steps
198 - Initial Heads
199 - Solver
200 - Layers
201 - Output Control
202 - Solution Method
203 - Advection
204 - Output and Time Step Control
205 - Initial Concentration

کلی^{۲۰۶} TVD به دلیل برتری نسبت به سایر روش های موجود در مدل عددی MT3DMS استفاده شد (Harbaugh, ۲۰۰۵).

تنظیمات مربوط به حل کننده ی تکراری گرادیان مزدوج (GCG) به ترتیب زیر انتخاب شدند. بیشینه تعداد تکرارهای خارجی (MXITER) که تنها زمانی بزرگتر از ۱ در نظر گرفته می شود که ایزوترم جذب سطحی غیرخطی در شبیه سازی وارد گردد، در این حالت عدد ۱۰ می تواند برای آن مناسب باشد. پارامتر بعدی بیشینه تعداد تکرارهای داخلی (ITER1) که برای اکثر مسائل یک مقدار بین ۳۰ تا ۵۰ مناسب می باشد و در نهایت معیار همگرایی بر حسب غلظت نسبی (CCLOSE) می باشد که یک مقدار حقیقی بین 10^{-4} و 10^{-6} عموماً مناسب می باشد.

مدت زمان شبیه سازی را برابر با زمان تزریق هر آزمایش و گام های ثبت نتایج حل مطابق با گام های زمانی نمونه گیری آزمایش واقعی در محیط آزمایشگاه (عموماً هر یک دقیقه) در نظر گرفته شدند. در قسمت تنظیمات غلظت اولیه، برای سرتاسر مدل ایجاد شده در برنامه ویژوال مادفلو در زمان آغاز انجام آزمایش غلظت ی برابر با صفر در نظر گرفته شد. برای مقایسه بهتر بین منحنی رخنه تجربی و منحنی رخنه محاسباتی (حاصل شبیه سازی توسط نرم افزار ویژوال مادفلو) از یک چاه مشاهداتی کمک گرفته شده است. موقعیت این چاه در آخرین ستون در سمت راست مدل به مختصات (۰/۱۵۵) $x=0/3975, y=$ بر حسب متر در نظر گرفته شد. برای داده های مشاهداتی این چاه، نتایج آزمایش واقعی (منحنی رخنه تجربی) وارد گردید. نتایج حاصل از این شبیه سازی در فصل چهارم ارائه و مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

۳-۵-۲- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی

به سبب متفاوت بودن روند انجام آزمایش ها در محیط متخلخل دوبعدی پر شده از ذرات شیشه ای و ماسه شکسته معدنی، هریک از این آزمایش ها به تفکیک در زیر شرح داده شده است.

۳-۵-۲-۱- نحوه انجام آزمایشات بر روی فلوم پر شده از ذرات شیشه ای

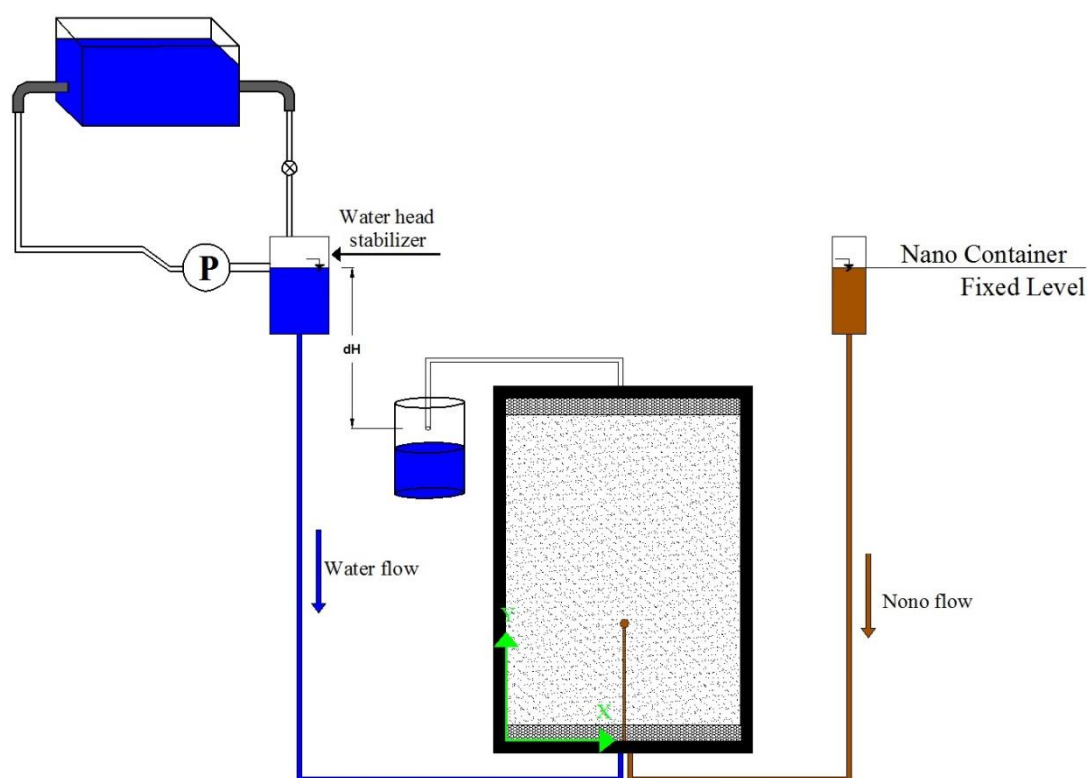
۳-۵-۲-۱-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه

این آزمایش ها در یک فلوم مستطیلی شکل به ابعاد $700 \times 500 \times 35$ میلیمتر صورت پذیرفت که داخل آن از ذرات شیشه ای (اشاره شده در بخش ۳-۲-۸) به عنوان مواد تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل پر شد. پس از پر شدن مدل تخلخل موثر $0/37$ حاصل گردید. جریان آب ورودی از سمت پایین فلوم بوده و برای یکنواخت کردن جریان در ورودی یک لوله مشبک به قطر $3/5$ سانتیمتر، محصور شده در پوشش ژئوتکستایل به طور عمود بر جریان عبوری در ابتدای فلوم قرار داده شد. بطوری که جریان آب ورودی به داخل این لوله وارد و سپس در سرتاسر عرض فلوم توزیع گردید. محل تزریق مخلوط نانوذرات به فلوم در فاصله 25 سانتیمتری از ابتدای لوله و بر روی محور وسط فلوم قرار داشت. جریان مخلوط نانوذرات از طریق لوله باریک به محل منتقل و از آنجا توسط پخش کننده ی استوانه ای شکل در تمام ی جهات پخش می گردید.

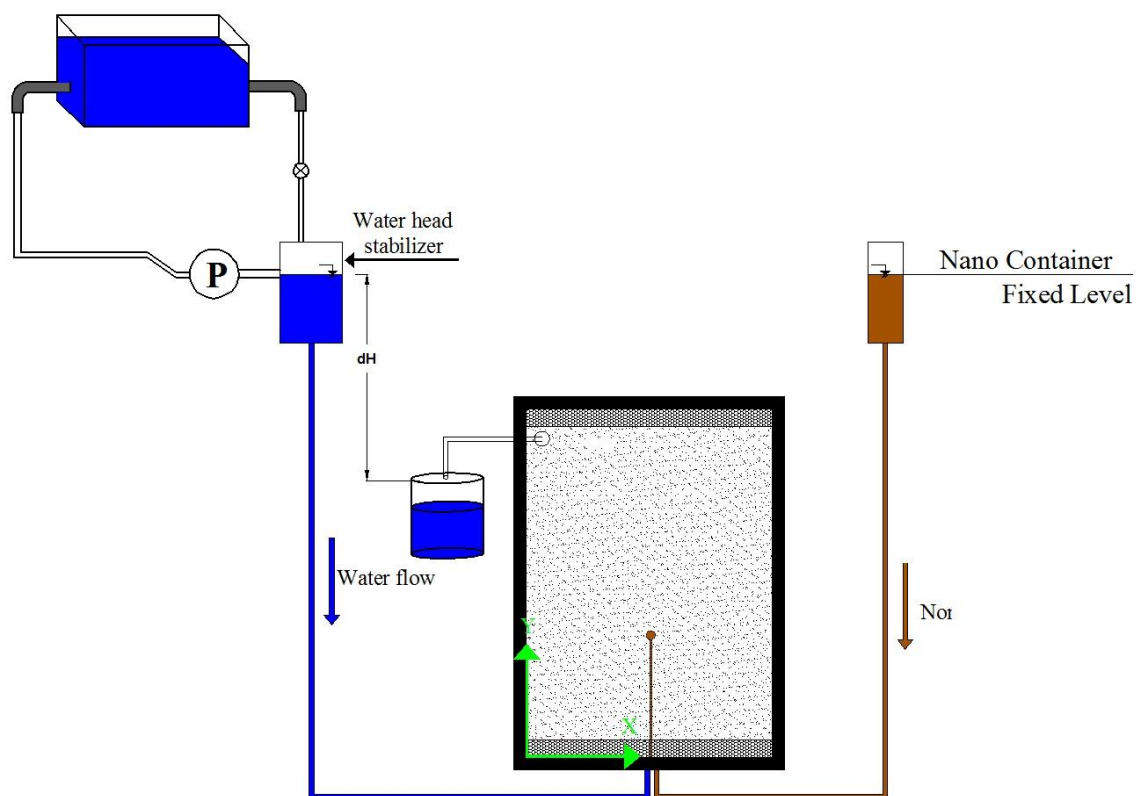
آزمایش ها در محیط متخلخل دوبعدی با بستر ذرات شیشه ای در دو سیستم آزمایش متفاوت صورت پذیرفت. در هر دو سیستم آزمایش، فلوم دو بعدی به صورت عمودی قرار گرفته و تفاوت در خروجی جریان می بود. در یک مجموعه آزمایش، خروجی جریان به صورت سرتاسری از بالای فلوم آزمایش بود لذا برای عدم برهم خوردن توزیع جریان یکنواخت آب در عرض فلوم در مقطع خروجی، همانند ورودی از یک لوله مشبک به قطر $3/5$ سانتیمتر محصور شده در پوشش ژئوتکستایل که به طور عمود بر جریان قرار گرفته در انتهای فلوم (بالای فلوم در هنگام عمودی قرار گرفتن فلوم) استفاده شد. در سیستم دوم آزمایش، خروجی جریان آب به صورت متمرکز از یک نقطه در بالا سمت چپ (در فاصله 70 سانتیمتری از ابتدای فلوم و 5 سانتیمتری از کناره فلوم) صورت پذیرفت. لازم به ذکر است که قبل از انجام هر

آزمایش، فلوم آزمایش پر شده از ذرات شیشه ای با ۲۰ لیتر محلول اسید ۰/۵ نرمال HCL اسید شوی شد و بعد از آن با برقراری جریانی یکنواخت از آب زمینه ایجاد محیط متخلخل یکنواخت، همگن و اشباعی فراهم گردید (اشکال (۳-۵ و ۳-۶)).

همانطور که قبلاً نیز اشاره گردید، مرسوم است در آزمایش در محیط متخلخل دو بعدی و سه بعدی برای بدست آوردن ضرایب پراکندگی طولی و نسبت های آن به ضرایب پراکندگی عرضی و عمودی یک محلول رنگی غیر واکنشی به عنوان محلول ردیاب عبور داده می شود. در اینجا نیز همین کار صورت پذیرفت و در هر دو سیستم آزمایش ابتدا مقدار ۳۰ میلی لیتر محلول رنگی (تشکیل شده از رنگ خوراکی آبی رنگ با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر) به عنوان محلول ردیاب تزریق گردید. پس از اتمام آزمایش با محلول رنگی (محلول ردیاب)، محیط متخلخل دو بعدی (فلوم آزمایش) به روش شستشوی ذکر شده در قبل شسته شد و پس از آن آزمایش با ماده اصلی یعنی تزریق مقدار ۳۰ میلی لیتر مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد.

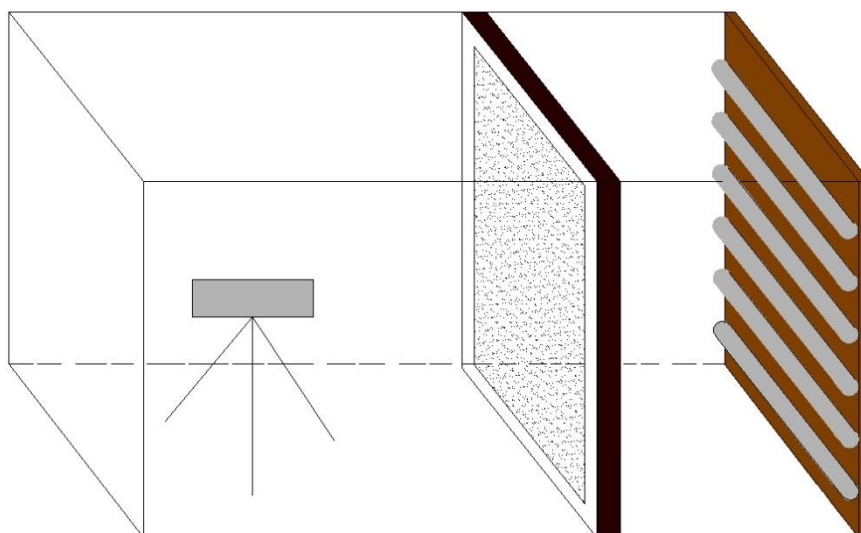


شکل (۳-۵) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی سرتاسری

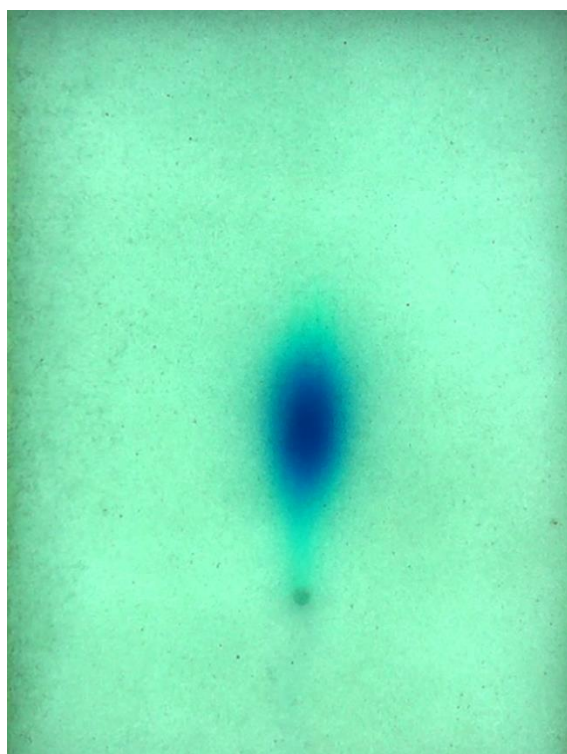


شکل (۳-۶) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی متمرکز

برای شناسایی غلظت محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات در نقاط از فلوم ۲ بعدی و در زمانهای متفاوت از سیستم پردازش تصویر^{۲۰۷} استفاده شد. برای استفاده از تکنولوژی پردازش تصویر، از فلوم دوبعدی در حین تزریق و حرکت محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات تحت شرایط اتاق تاریک فیلم برداری شد. بدین منظور فلوم در زیر محفظه مشکی رنگی قرار گرفت. در داخل آن از یک طرف منبع نور با توزیع یکنواخت و در طرف دیگر دوربین فیلم برداری (دوربین فیلم برداری سونی مدل HDR-Sony CX290E نصب شده بر روی ۳ پایه قرار داشت. برای تشکیل منبع نور یکنواخت از ۶ عدد لامپی فلورسنت سفید به عرض ۶۰ سانت به فاصله ۱۰ سانتیمتری از هم، نصب شده بر روی یک صفحه قائم استفاده شد. تنظیم اتاق تاریک بگونه ای بود که دوربین تنها نور عبوری از فلوم پر شده از ذرات شیشه ای دریافت می کرد. همزمان با تزریق و حرکت محلول ردیاب یا مخلوط نانوذرات از فلوم آزمایش فیلم گرفته شد (اشکال (۳-۷ و ۳-۸)).



شکل (۷-۳) تصویر شماتیک از سیستم اتاق تاریک برای فیلم برداری از آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی



شکل (۸-۳) نمونه تصویر برداشته شده توسط دوربین در آزمایش در محیط متخلخل دو بعدی در آزمایشگاه

بعد از تهیه فیلم از هر آزمایش با استفاده از نرم افزار The KMPlayer نسخه 3.8.0.118 KMP Plus فریم عکس های فیلم در گام های زمانی مشخص (سی ثانیه از هم) استخراج گردید. با استخراج این عکس روند شناسایی غلظت در نقاط مختلف از فلووم دو بعدی و در زمانهای متفاوت توسط روش پردازش

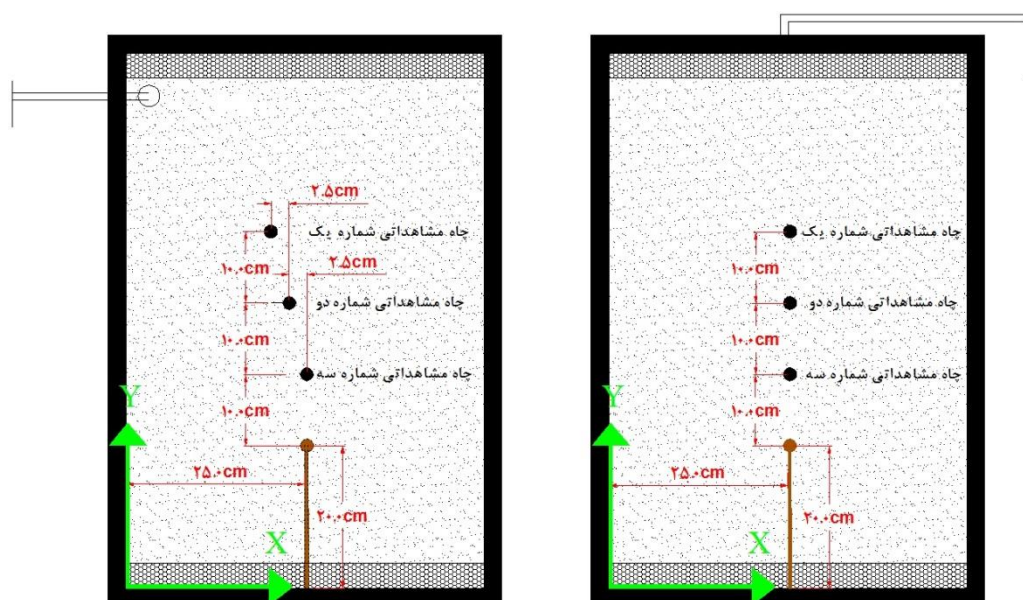
تصویر آغاز گردید. در این روش با تهیه سه برنامه در محیط زبان برنامه نویسی متلب^{۲۰۸} ابتدا فضای حاشیه ی از هر عکس (کادر خارج از فلوم اصلی) به جهت کمتر شدن حجم فضای اشغالی حافظه رایانه در هنگام محاسبات غلظت حذف گردید، سپس با اجرای برنامه دوم تمامی فایل های فریم عکس ها خوانده و با استفاده از دستورهای موجود در زبان برنامه نویسی متلب هر عکس تبدیل به یک ماتریس گردید. موقعیت درایه های این ماتریس معادل موقعیت پیکس در عکس و مقدار عددی داریه ماتریس معرف غلظت رنگ پیکسل در هر عکس می باشد، در ادامه این ماتریس غلظت معادل هر عکس، با استفاده از معادله تصحیح غلظت (که نحوه بدست آوردن آن در ادامه شرح داده شده است) تبدیل به ماتریس غلظت واقعی برای هر فریم عکس از آزمایش در زمان مشخص تبدیل گردید. با بدست آوردن ماتریس غلظت واقعی معادل هر عکس در یک زمان مشخص می توان برای نقاط مختلف فلوم مقادیر غلظت را در زمان های متفاوت محاسبه نمود. نتیجه این کار همان منحنی رخنه تجربی می باشد.

برای بدست آوردن معادله تصحیح غلظت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب (محلول رنگی با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر)، پنج محلول رنگی هم جنس با محلول ردیاب با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر به محیط متخلخل دو بعدی (فلوم آزمایش) تزریق و فیلم برداری شد. بعد از تهیه فیلم از هر آزمایش دو مرتبه با استفاده از نرم افزار Plus The KMPlayer فریم عکس ها در گام های زمانی یک ثانیه از هم استخراج گردید. با استخراج این عکس ها و با استفاده از برنامه تهیه شده ابتدا فضای حاشیه ی از هر عکس (کادر خارج از فلوم اصلی) به جهت کمتر شدن حجم فضای اشغالی حافظه رایانه در هنگام محاسبات غلظت حذف گردید، سپس با اجرای برنامه دوم تمامی فایل های فریم عکس ها خوانده شده و با استفاده از دستورهای موجود در زبان برنامه نویسی متلب هر عکس تبدیل به یک ماتریس گردید. لذا مقدار ماکزیمم درایه یک ماتریس که معرف بیشترین مقدار غلظت پیکسل در محل تزریق می باشد جهت بدست آوردن معادله تصحیح غلظت برای هر آزمایش مشخص گردید. سپس با ترسیم این نقاط در یک دستگاه مختصات دو بعدی (محور افقی غلظت پیکسل خوانده شده توسط

برنامه و محور قائم غلظت محلول رنگی تزریق شده)، بهترین معادله خط بر این نقاط برازش داده شد. این معادله از این پس به عنوان معادله تصحیح غلظت نامیده می شود.

از همین روش برای بدست آوردن معادله تصحیح غلظت برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده پلی اکریلیک اسید استفاده شد. در اینجا مخلوط های از نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر به محیط متخلخل دو بعدی (فلوم آزمایش) تزریق گردید و سایر مراحل فوق الذکر تکرار گردید. نمودارهای این بخش به همراه معادله خط برازش شده بر نقاط در نمودارها در قسمت نتایج ارائه شده است.

آزمایش های با خروجی سرتاسری در سه نقطه به فاصله های ۱۰، ۲۰، ۳۰ سانتیمتری از محل تزریق محلول ردیاب (و مخلوط نانوذرات) و بر روی محور تقارن فلوم، منحنی رخنه تجربی به روش فوق محاسبه شد و برای آزمایش ها که خروجی به صورت متمرکز بود، نیز در سه نقطه متوالی به فاصله طولی و عرضی به ترتیب ۱۰ و ۲/۵ سانتی متری از هم و از محل تزریق محلول ردیاب (و مخلوط نانوذرات) منحنی رخنه تجربی محاسبه گردید (شکل ۳-۹)). منحنی های رخنه تجربی بدست آمده در فصل چهارم ارائه شده است.



شکل (۳-۹) محل تهیه منحنی رخنه تجربی در روش پردازش تصویر در دو حالت،

تزریق یکنواخت و خروجی گسترده (سمت راست) و تزریق یکنواخت و خروجی متمرکز (سمت چپ)

۳-۵-۲-۱-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در محیط ویژوال مادفلو

برای شبیه سازی حرکت مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی مشابه محیط متخلخل یک بعدی از نرم افزار ویژوال مادفلو (Visual MODFLOW) استفاده شد، که برای شبیه سازی کمی مدل عددی MODFLOW 2000 و برای شبیه سازی کیفی مدل عددی MT3DMS را بکار می گیرد. لازم است در ابتدا مقدار ضریب هدایت هیدرولیکی، ضریب ذخیره ویژه، میزان تخلخل کل و موثر برای مدلسازی هر دو آزمایش انتقال محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (با توجه به داده های جدول (۳-۴)) وارد گردید. رژیم جریان در این جا غیردائمی است ولیکن به سبب کوتاه بودن زمان تزریق جریان به هنگام تنظیمات کمی و کیفی جهت اجرای مدل های عددی MODFLOW 2000 و MT3DMS به صورت دائمی در نظر گرفته شد. زمان شبیه سازی براساس آزمایش فیزیکی ۲۸۳۵ ثانیه تعیین شد.

جدول (۳-۴) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل دوبعدی پرشده از ذرات شیشه ای

میزان تخلخل			ضریب ذخیره ویژه	ضریب ذخیره ویژه	میزان ضریب هدایت هیدرولیکی (cm/s)		
Tot. Por	Eff. Por	در جهت z			در جهت y	در جهت x	
			S _s	S _y	K _z	K _y	K _x
۰/۳۷	۰/۳۷	۰/۰۰۰۴۵	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵

۳-۵-۲-۱-۲-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)

برای مدلسازی از شبکه توری یک لایه ی به ضخامت ۳/۵ سانتیمتر، دارای ۵۰ ردیف و ۷۵ ستون با عرض ۱ سانتیمتر استفاده گردید. به طوری کلی ابعاد این شبکه توری ۷۵×۵۰×۳/۵ سانتیمتر بوده است.

۳-۵-۲-۱-۲-۲- تعیین شرایط مرزی

از آنجا که در این مجموعه آزمایشات دو نوع جریان خروجی مختلف مورد بررسی قرار گرفت، لذا برای مدلسازی می بایست دو نوع شرایط مرزی متفاوت اعمال شود. برای مرز جریان ورودی برای هر دو

آزمایش (جریان خروجی بصورت سرتاسری و متمرکز) به سلول های اولین ستون در شبکه توری مدل، شرط مرزی با شار ثابت^{۲۰۹} (چاه با دبی تزریق ثابت، تعداد این چاه ها ۵۰ عدد و دبی تمامی چاه ها مساوی و برابر ۰/۰۲ دبی کل جریان عبوری، اندازه دبی آنها مطابق جدول (۵-۳)) نسبت داده شد. شرط مرزی مشترک دیگر در هر دو آزمایش، اختصاص یک مرز با شار ثابت (چاه) به یک سلول شبکه توری مدل به مختصات ($x=0/195$, $y=0/245$) برحسب متر برای مشخص کردن محل تزریق محلول ردیاب (و یا مخلوط نانوذرات) به محیط متخلخل دو بعدی مدل بود. مقدار دبی و زمان کارکرد این چاه در جدول (۵-۳) ارائه شده است. در ادامه در مدلی که جریان خروجی آن به صورت سرتاسری بود، به سلول های آخرین ستون از شبکه توری مدل آن شرط مرزی با بار هیدرولیکی ثابت^{۲۱۰} (بار هیدرولیکی به اندازه ۳/۵ سانتیمتر، به اندازه ارتفاع لایه مدل تا آنکه همواره اشباع باشد) نسبت داده شد. در مدل سیستمی که خروجی به صورت متمرکز بود، به سلول های آخرین ستون در شبکه توری مدل آن شرط مرزی عدم عبور جریان و به یک سلول به مختصات ($x=0/195$, $y=0/695$) برحسب متر، یک شرط مرزی با شار ثابت (چاه برداشت) با زمان کارکرد و دبی مطابق جدول (۵-۳) نسبت داده شد.

در این شبیه سازی کامپیوتری اتخاذ این شرایط مرزی سبب ایجاد جریان یکنواخت در تمامی طول مسیر مدل شد. سایر مرزهای طرفین، بالا و پایین به صورت مرز بدون جریان و بصورت بسته در نظر گرفته شده است. در اینجا فرض شده است که فلوام آزمایش به صورت افقی و جریان در آن از سمت چپ به راست است، در حالی که در آزمایشگاه فلوام آزمون فیزیکی قائم و جریان در آن از پایین به بالا بوده است. البته این تغییرات در مدلسازی، خطایی در میزان انتقال نانوذرات ایجاد نخواهد کرد، چرا که هدف از ایجاد یک مدل کمی تنها بدست آوردن میدان سرعت جریان در تمامی سلول های مدل می باشد و از آنجای که میدان سرعت یکنواخت با توجه به شرایط مرزی فوق ایجاد شده است، دوران مدل در صفحه عمود بر افق تاثیری بر میزان انتقال نانوذرات نخواهد داشت.

جدول (۳-۵) میزان دبی چاه ها در مدل شبیه سازی شده در نرم افزار ویژوال مادفلو

نوع مرز خروجی	نوع ماده تزریقی	نوع چاه	بازه زمانی کارکرد چاه برحسب ثانیه	زمان کارکرد چاه برحسب ثانیه	میزان دبی هر چاه در ستون اول (مرز ورودی) برحسب لیتر برثانیه
مرز خروجی	محلول ردیاب	چاه جریان پایه	۰-۲۸۳۵	۲۸۳۵	$3/1 \times 10^{-5}$
		چاه تزریق	۰-۲۵	۲۵	۰
			۲۵-۴۰	۱۵	۰/۰۰۲
			۴۰-۲۸۳۵	۲۷۹۵	۰
	مخلوط نانوذره	چاه جریان پایه	۰-۲۸۳۵	۲۸۳۵	$3/0 \times 10^{-5}$
		چاه تزریق	۰-۲۵	۲۵	۰
			۲۵-۴۰	۱۵	۰/۰۰۲
			۴۰-۲۸۳۵	۲۷۹۵	۰
مرز خروجی به صورت متمرکز	محلول ردیاب	چاه جریان پایه	۰-۲۲۲۰	۲۲۲۰	$4/0 \times 10^{-5}$
		چاه تزریق	۰-۲۵	۲۵	۰
			۲۵-۴۰	۱۵	۰/۰۰۲
			۴۰-۲۲۲۰	۲۱۸۰	۰
		چاه برداشت	۰-۲۵	۲۵	- ۰/۰۰۲
			۲۵-۴۰	۱۵	- ۰/۰۰۴
			۴۰-۲۲۲۰	۲۱۸۰	- ۰/۰۰۲
	مخلوط نانوذره	چاه جریان پایه	۰-۲۰۰۰	۲۰۰۰	$4/9 \times 10^{-5}$
		چاه تزریق	۰-۲۵	۲۵	۰
			۲۵-۴۰	۱۵	۰/۰۰۲
			۴۰-۲۰۰۰	۱۹۶۰	۰
		چاه برداشت	۰-۲۵	۲۵	- ۰/۰۰۲۵۵
			۲۵-۴۰	۱۵	- ۰/۰۰۴۵۵
			۴۰-۲۰۰۰	۱۹۶۰	- ۰/۰۰۲۵۵

برای تخصیص دادن غلظت، به جریان ورودی در بازه زمانی ۲۵-۴۰ ثانیه غلظت محلول ردیاب (۵۰ میلی گرم بر لیتر) و یا مخلوط نانوذرات اکسید آهن (۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) تخصیص داده شد. به عنوان شرط اولیه، غلظت اولیه در سرتاسر مدل صفر انتخاب گردید. برای مشخص نمودن ضریب پراکندگی با استفاده از نتایج آزمایش تزریق محلول ردیاب غیر واکنشی (مقایسه نتایج حاصل از کار آزمایشگاهی، نتایج کسب شده به روش پردازش تصویر و خروجی برنامه ویژوال مادفلو) مقدار آن با واسنجی^{۲۱۱} محاسبه شد.

از آنجائی که نرم افزار ویژوال مادفلو قادر به واسنجی پارامترهای کیفی (نظیر ضریب پراکندگی و ضریب چسبندگی جذب سطحی) نمی باشد، لذا مقدار ضریب پراکندگی با استفاده از نتایج آزمایش محلول ردیاب به کمک واسنجی تعیین گردید. در ابتدا با یک حدس اولیه برای مقدار ضریب پراکندگی (حدس چند عدد و اجرای مدل تهیه شده در نرم افزار ویژوال مادفلو و مقایسه بصری نتایج حاصل از اجرای مدل با نتایج آزمایشگاهی انتقال محلول ردیاب و انتخاب بهترین عدد برای ضریب پراکندگی به عنوان حدس اولیه)، مدلسازی حرکت جریان محلول ردیاب انجام شد. سپس برای بدست آوردن عدد دقیق ضریب پراکندگی از روش واسنجی تحلیل حساسیت استفاده گردید. در این روش مقدار حدس اولیه برای ضریب پراکندگی را در ضرایب ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ضرب شده و با توجه به این مقادیر جدید ضریب پراکندگی عملیات شبیه سازی انتقال در برنامه ویژوال مادفلو دوباره تکرار شد و مقدار مجموع مربعات خطا (اختلاف بین منحنی رخنه آزمایشگاهی و حاصل از شبیه سازی در برنامه ویژوال مادفلو در گام های زمانی مشخص شده از قبل) محاسبه گردید. ضریب پراکندگی با کمترین مقدار مجموع خطا مربعات معرف بهترین مقدار ضریب پراکندگی می باشد. مقدار نسبت ضریب پراکندگی عرضی به طولی و عمودی به طولی به ترتیب برابر با ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ فرض شد.

برای محاسبه ضریب چسبندگی نیز از همین روش استفاده شد، با این تفاوت که برای محاسبات از نتایج آزمایش انتقال نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده استفاده گردید و در تحلیل حساسیت ضرایب ضرب

شده در حدس اولیه برای مقدار چسبندگی عبارت بودند از $0.8/0$ ، $0.9/0$ ، 1 ، $1/1$ و $1/2$ حال با داشتن مقادیر جدید برای ضریب چسبندگی عمل شبیه سازی تکرار و در هر بار مقدار مربعات خطا محاسبه گردید، ضریب چسبندگی با کمترین مقدار مربعات خطا به عنوان بهترین ضریب انتخاب گردید. تمامی محاسبات ضرایب پراکندگی طولی و چسبندگی برای هر دو آزمایش با خروجی سرتاسری و متمرکز در فصل چهارم ارائه شده است و تنها به طور خلاصه در این فصل مقادیر ضرایب پراکندگی طولی و چسبندگی محاسبه شده به روش واسنجی به کمک تحلیل حساسیت در جدول (۳-۶) ارائه شده است. از داده های این جدول در شبیه سازی نهایی استفاده شده است. ضریب پخش شدگی مولکولی برای نانوذرات اکسید آهن برابر با 5×10^{-11} در نظر گرفته شد. مقدار چگالی حجمی برای ذرات شیشه ای 1875 kg/m^3 در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۶) مقادیر ضرایب پراکندگی طولی و چسبندگی محاسبه شده برای شبیه سازی انتقال تحت شرایط متفاوت

نوع حالت خروجی	نوع محلول تزریق شده	ضریب پراکندگی طولی (m)	ضریب چسبندگی (1/s)
خروجی سرتاسری	محلول ردیاب	۰/۰۰۲۵	۰
	مخلوط نانوذرات	۰/۰۰۲۵	$4/79 \times 10^{-5}$
خروجی متمرکز	محلول ردیاب	۰/۰۰۱۰	۰
	مخلوط نانوذرات	۰/۰۰۱۰	$4/68 \times 10^{-4}$

۳-۵-۲-۱-۲-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددی کمی (MODFLOW 2000)

تنظیماتی که در این بخش صورت پذیرفت عبارتند از: تنظیمات گام زمانی برای حل عددی کد مدل، تعیین بار پیرومیک اولیه در سرتاسر مدل، تعیین نوع بسته حل کننده، نوع لایه ها، تنظیمات خروجی گرفتن از نتایج.

در ابتدای فرآیند مدلسازی، رژیم جریان به خاطر ایجاد شرایط چاه تزریق (خاموش و روشن شدن چاه در حین فرآیند شبیه سازی) به صورت غیردائمی فرض شده بود و با توجه به کوتاه بودن زمان تزریق و

عدم توانایی آن در برهم زدن شرایط در کل فلوم دو بعدی، هر سه دوره شبیه سازی جریان برحسب ثانیه (۰-۲۵، ۲۵-۴۰، ۴۰-۲۸۳۵) به صورت دائمی با گام زمانی ۱۰ ثانیه ی و با ضریب افزایش دهنده ۱/۲ در نظر گرفته شد. مقدار بار هیدرولیکی اولیه برابر با عرض لایه (۳/۵ سانتیمتر) فرض گردید. بسته حل کننده ی PCG برای مدل حل کننده MODFLOW2000 انتخاب شد. تنظیمات این حل کننده مشابه حالت یک بعدی صورت پذیرفت. لایه ی مدل به صورت محصور (نوع صفر) در نظر گرفته شد. برای تنظیمات اطلاعات خروجی، از پیش فرض برنامه استفاده شد.

۳-۵-۲-۱-۲-۴- تنظیمات مربوط به مدل عددی کیفی (MT3DMS)

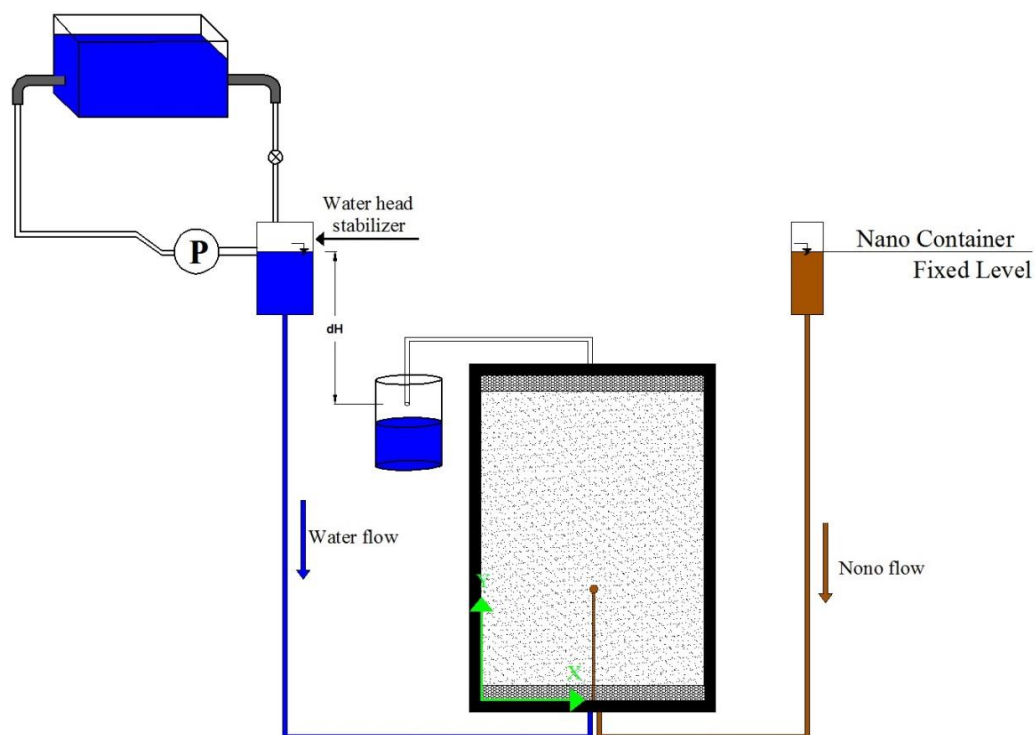
کلیه تنظیمات مدل عددی کیفی (MT3DMS) شامل نحوه گسسته سازی ترم همرفت، تنظیمات بسته حل کننده GCG، تنظیمات گام زمانی مشابه مدلسازی حالت یک بعدی اعمال گردید. در قسمت تنظیمات مدت زمان شبیه سازی کیفی و گام های زمانی برای خروجی گرفتن از نتایج شبیه سازی، مدت زمان کل شبیه سازی را برابر با زمان هر آزمایش و گام های خروجی گرفتن از نتایج هر یک دقیقه در نظر گرفته شد. در قسمت تنظیمات غلظت اولیه، برای سرتاسر مدل ایجاد شده در برنامه ویزوال مادفلو در زمان آغازین برابر با صفر در نظر گرفته شد. با پایان یافتن تنظیمات کمی و کیفی مدل اجرا گردید و نتایج خروجی آن در فصل نتایج ارائه و مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

۳-۵-۲-۲- نحوه انجام آزمایشات بر روی فلوم پر شده از مصالح سنگدانه شکسته معدنی

۳-۵-۲-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه

این آزمایش ها نیز در همان فلوم، ولی پر شده با ماسه شکسته معدنی انجام شد. در اینجا نیز با پر شدن کامل مدل از مصالح سنگ دانه شکسته معدنی تخلخل موثری در حدود ۰/۳۷ کسب گردید. سایر مشخصات از قبیل نحوه ایجاد جریان یکنواخت در سرتاسر فلوم، نحوه تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات مشابه حالت فلوم پر شده از ذرات شیشه ای می باشد. در این سری از آزمایشات فلوم دو بعدی به صورت عمودی قرار داشت و خروجی جریان به صورت سرتاسری از بالای فلوم بود. شایان ذکر است

که در این جا نیز قبل از انجام هر آزمایش، با برقراری جریان یکنواخت از آب در فلوم آزمایش زمینه ایجاد محیط متخلخل یکنواخت، همگن و اشباع فراهم شد (شکل (۳-۱۰ و ۳-۱۱)).

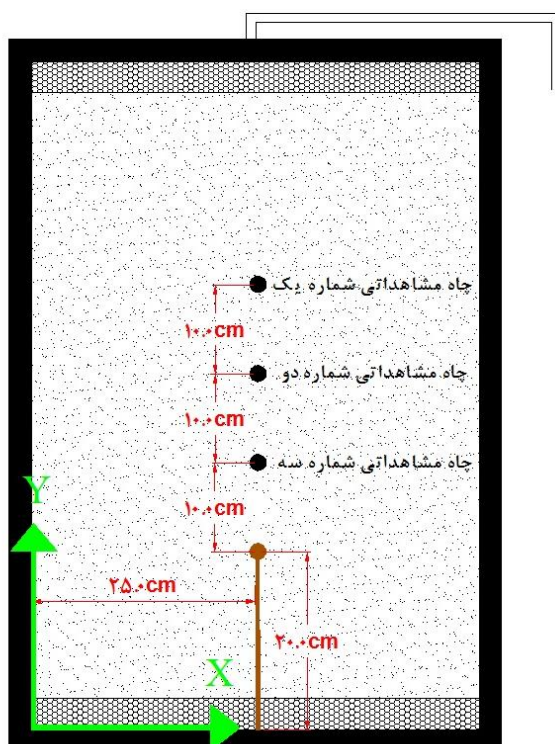


شکل (۳-۱۰) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل دوبعدی با خروجی سرتاسری



شکل (۳-۱۱) تصویر سیستم محیط متخلخل دو بعدی اجرا شده در آزمایشگاه

در این آزمایش ها نیز همزمان با شروع تزریق محلول ردیاب (یا مخلوط نانوذرات) از سه نقطه به فاصله های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ بر روی محور میانه فلوم از محل تزریق در گام های زمانی مشخص عمل نمونه گیری انجام شد. و از غلظت آن برای مشخص نمودن ضریب پراکندگی مقدار ۲۰۰ میلی لیتر محلول ردیاب تزریق گردید. همزمان با شروع تزریق از محل های نمونه گیری (در هر بار نمونه گیری مقدار ۵ میلی لیتر از محلول گذرنده به عنوان نمونه برداشت گردید) در فواصل مشخص عمل نمونه گیری صورت پذیرفت و برای تعیین غلظت نمونه های گرفته شده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ($\lambda=650$) نانومتر استفاده شد. پس از اتمام آزمایش با محلول ردیاب، اجازه عبور ۵۰ لیتر آب از فلوم آزمایش داده شد تا فلوم از حیث رنگ شسته شود و پس از آن آزمایش با ماده اصلی یعنی تزریق مقدار ۲۰۰ میلی لیتر مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر به محیط متخلخل ادامه یافت. در این جا نیز عمل نمونه گیری همزمان با تزریق صورت پذیرفت (به شکل (۳-۱۲) مراجعه نمایید). برای شناسایی غلظت آهن از روش تعیین غلظت آهن به کمک فنانترولین استفاده گردید و نمودارهای BTC هر یک از نقاط ترسیم گردید.



شکل (۳-۱۲) محل نمونه گیری در هنگام پر بودن فلوم از ماسه شکسته معدنی

در روش شناسایی غلظت آهن به کمک فنانتروالین، از هر نمونه مقدار ۵ سی سی برداشته و به آن مقدار ۳ سی سی اسید هیدروکلریک با درجه خلوص ۳۷ درصد اضافه گردید. به این ترکیب مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری فرصت داده شد تا عمل هضم و حل کردن نانوذرات اکسید آهن در اسید به صورت کامل انجام گیرد. بعد از گذشت ۲۴ ساعت به هر یک از نمونه ها مقدار ۵ سی سی محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید با غلظت ۱۰٪ درصد اضافه گردید تا بخشی از آهن موجود در ترکیب که به صورت آهن سه ظرفیتی هستند به آهن دو ظرفیتی تبدیل گردند، لذا بعد از اضافه کردن هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به ترکیب ۱۵ دقیقه زمان داده شد تا این تبدیل به صورت کامل انجام پذیرد. سپس به ترکیب هر نمونه مقدار ۳۰ سی سی محلول سدیم استات با غلظت ۱۰٪ برای کاهش pH به بازه (۳/۲-۳/۵) اضافه و در آخر به هر ترکیب از نمونه ها مقدار ۵ سی سی فنانتروالین با غلظت ٪ ۰/۲ برای رنگی شدن ترکیب نمونه ها اضافه گردید. بطور کلی هر چه ترکیب حاصل پر رنگ تر باشد، میزان غلظت نانوذرات اکسید آهن بیشتر می باشد. تعیین غلظت این نمونه ها نیز با دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش در طول موج (۵۱۲nm) انجام شد.

۳-۵-۲-۲-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در نرم افزار ویزوال مادفلو

در این جا برای شبیه سازی حرکت مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی از نرم افزار ویزوال مادفلو استفاده شد. برای شبیه سازی کمی از مدل عددی MODFLOW 2000 و برای شبیه سازی کیفی از مدل عددی MT3DMS استفاده گردید. در شبیه سازی برای مقادیر ضریب هدایت هیدرولیکی، ضریب ذخیره ویژه، میزان تخلخل کل و موثر برای هر دو آزمایش انتقال محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن ثبت شده با پلی اکریلیک اسید از داده های جدول (۳-۷) استفاده گردید. رژیم جریان در این جا نیز غیردائمی در نظر گرفته شد. مدت زمان شبیه سازی برابر با ۲۸۳۵ ثانیه در نظر گرفته شد.

جدول (۷-۳) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل دوبعدی پرشده از ذرات شیشه ای

میزان ضریب هدایت هیدرولیکی (cm/s)			ضریب	ضریب	میزان تخلخل	
در جهت X	در جهت Y	در جهت Z	ذخیره ویژه	ذخیره ویژه	Eff. Por	Tot. Por
K _x	K _y	K _z	S _s	S _y		
۰/۱	۰/۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۳۷	۰/۳۷

۳-۵-۲-۲-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)

برای مدلسازی مشابه مدل بستر شیشه شکسته خرده شده از یک شبکه توری یک لایه به ضخامت ۳۵ میلیمتر، دارای ۵۰ ردیف و ۷۵ ستون با عرض ۱۰ میلیمتر استفاده گردید. به طوری کلی ابعاد این شبکه توری ۷۵×۵۰×۳۵ میلیمتر می باشد.

۳-۵-۲-۲-۲- تعیین شرایط مرزی

در این سری آزمایشات ورودی و خروجی جریان از فلوم آزمایش بصورت سرتاسری و یکنواخت از سرتاسر عرض فلوم آزمایش بود. لذا به سلول های اولین و آخرین ستون در شبکه توری مدل، شرط مرزی با بار هیدرولیکی ثابت^{۲۱۲} (مقدار بار پیزومتریک به اندازه ۱۴ سانتیمتر به سلول های اولین ستون و ۳/۵ سانتیمتر به سلول های آخرین ستون، به اندازه ارتفاع لایه مدل تا آنکه همواره اشباع باشد) نسبت داده شد. سپس برای تعیین نمودن موقعیت و زمان عملکرد چاه تزریق از شرط مرزی با شار ثابت (چاه) استفاده شد. بدین منظور به یک سلول شبکه توری مدل به مختصات (۰/۲۴۵)

($x=0/195, y=$) برحسب متر شرط مرزی با شار ثابت با اندازه دبی و زمان کارکرد ارائه شده در جدول (۸-۳) نسبت داده شد. سایر مرزهای طرفین، بالا و پایین به صورت مرز بدون جریان و بصورت بسته در نظر گرفته شده است. سایر تنظیمات مدل کمی و کیفی و همچنین روش بدست آوردن ضرایب پراکندگی و چسبندگی مشابه حالت آزمایش دو بعدی بر روی ذرات شیشه ای در هنگام خروجی

گسترده بود. تنها تفاوت در مقدار چگالی حجمی است که مقدار آن برای ماسه شکسته معدنی برابر با 1855 kg/m^3 در نظر گرفته شد. نتایج در فصل چهارم ارائه خواهد شد.

جدول (۳-۸) میزان دبی چاه تزریق در مدل ایجاد شده در نرم افزار ویژوال مادفلو برای محیط متخلخل

نوع مرز خروجی	نوع ماده تزریقی	نوع چاه	بازه زمانی کارکرد چاه بر حسب ثانیه	زمان کارکرد چاه بر حسب ثانیه	میزان دبی هر چاه در ستون اول (مرز ورودی) بر حسب لیتر بر ثانیه
مرز خروجی سرتاسری یکنواخت	محلول ردیاب	چاه تزریق	۰-۳۰	۳۰	۰
			۳۰-۱۲۵	۹۵	۰/۰۰۲۱۰۵
			۱۲۵-۲۸۳۵	۲۷۱۰	۰
	مخلوط نانوذره	چاه تزریق	۰-۳۰	۳۰	۰
			۳۰-۱۲۵	۹۵	۰/۰۰۲۱۰۵
			۱۲۵-۲۷۱۰	۲۷۱۰	۰

۳-۵-۳- آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی

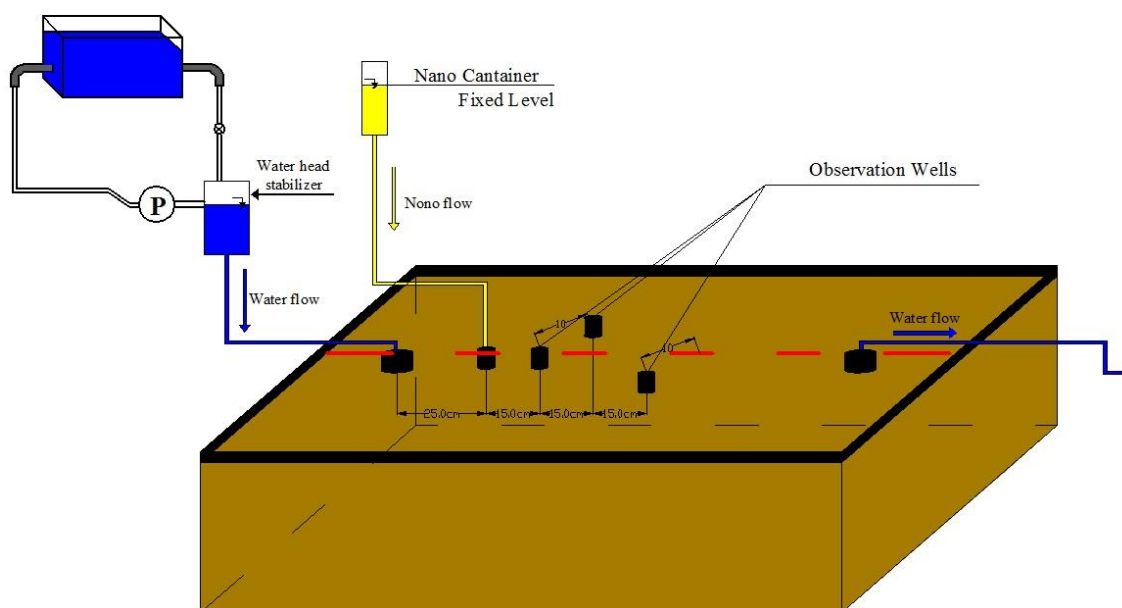
۳-۵-۳-۱- نحوه انجام آزمایشات در آزمایشگاه

این سری از آزمایش ها در یک فلوم مستطیلی شکل به ابعاد $180 \times 78 \times 45$ سانتیمتر صورت پذیرفت. داخل این فلوم مستطیلی شکل از ماسه شکسته معدنی پر شد. با پر شدن کامل فلوم آزمایش از ماسه شکسته معدنی تخلخل موثری در حدود $0/33$ کسب گردید. برای برقرار کردن جریان آب در فلوم از دو چاه تزریق و برداشت آب استفاده شد، بطوری که از یک سمت تحت شرایط چاه تزریق آب به فلوم وارد و از سمت دیگر توسط چاه برداشت آب خارج گردید. برای ایجاد چاه تزریق و برداشت از دو لوله مشبک به قطر $4/5$ سانتیمتر محصور شده در پوشش ژئوتکستایل که به طور عمود بر کف قرار داده شده بود، استفاده گردید. برای مشخص نمودن بار هیدرولیکی در محل هر دو چاه تزریق و برداشت دو عدد شلنگ پیزومتر نصب شد. همچنین برای تثبیت نمودن ارتفاع آب در داخل هر دو چاه تزریق و برداشت از شلنگ برداشت آب اضافی نصب شده در ارتفاع 41 سانتیمتری در چاه تزریق و 38 سانتیمتری در چاه

برداشت استفاده شد. عمل برداشت آب اضافی در داخل هر دو چاه تزریق و برداشت (به بیان دیگر عمل تثبیت ارتفاع آب در داخل هر دو چاه) نیز توسط شلنگ پیزومتری قرار داده شده در زیر هر چاه انجام شد بطوری که هر دو (پیزومترها و ارتفاع شلنگ برداشت آب اضافی) یک کد ارتفاعی را برای هر چاه نشان دادند. برای تزریق محلول ردیاب (و یا مخلوط نانوذرات اکسید آهن) به فلوم از یک چاه تزریق بر روی محور اکس فلوم در فاصله ۲۵ سانتیمتری از چاه تزریق آب استفاده شد. برای ایجاد چاه تزریق محلول ردیاب (و یا مخلوط نانوذرات) از یک لوله مشبک به قطر ۲ سانتیمتر و ارتفاع ۴۵ سانتیمتر که به طور عمود بر کف قرار گرفته است، استفاده شد. محلول ردیاب (مخلوط نانوذرات) از طریق لوله به محل چاه منتقل و از آنجا توسط لوله مشبک در سرتاسر عمق فلوم پخش و وارد محیط متخلخل گردید. همزمان با تزریق محلول ردیاب (یا مخلوط نانوذره اکسید آهن) نمونه برداری نیز انجام پذیرفت. بدین منظور سه چاه برداشت نمونه که به فاصله طولی ۱۵ سانتیمتر از هم، اولی بر روی محور وسط و دوتای دیگر در فاصله ۱۰ سانتیمتری از محور وسط در طرفین آن قرار داشت استفاده شد. برداشت نمونه از هر چاه در سه ارتفاع ۱۰، ۲۰، ۳۰ سانتیمتری از کف توسط لوله سرنگ و با مکش صورت پذیرفت. تصویر شماتیک از آزمایش در شکل (۳-۱۳) و در اشکال (۳-۱۴ تا ۳-۱۶) مجموعه ای از عکس ها از روند ساخت مدل سه بعدی در آزمایشگاه ارائه شده است.

در این آزمایش ها نیز برای مشخص نمودن ضریب پراکندگی مقدار ۴۵۰۰ میلی لیتر محلول ردیاب تزریق گردید. همزمان با شروع تزریق از محل های نمونه گیری در فواصل زمانی مشخص (هر ۵ دقیقه) عمل نمونه گیری صورت پذیرفت و برای تعیین غلظت نمونه ها از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ($\lambda=650$) استفاده شد. پس از اتمام آزمایش با محلول ردیاب، اجازه عبور ۴۰۰ لیتر آب از فلوم آزمایش داده شد تا محیط بستر فلوم از وجود رنگ شسته شود و پس از آن آزمایش با تزریق ۴۵۰۰ میلی لیتر مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر به محیط انجام شد. همزمان با تزریق عمل نمونه گیری (هر ۵ دقیقه) صورت پذیرفت. برای شناسایی غلظت نانوذرات اکسید آهن در نمونه ها از روش تعیین غلظت آهن به کمک فنانتروپین و

دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ($\lambda=512$) همانند توضیحات قبل استفاده گردید و نمودارهای منحنی رخنه تجربی BTC هر یک از نقاط برداشت اطلاعات ترسیم گردید.



شکل (۳-۱۳) تصویر شماتیک از فرآیند انجام آزمایشات در محیط متخلخل سه بعدی



شکل (۳-۱۴) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه



شکل (۳-۱۵) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه



شکل (۳-۱۶) عکس از روند ساخت سیستم محیط متخلخل سه بعدی در آزمایشگاه

۳-۵-۳-۲- نحوه شبیه سازی آزمایش انتقال در محیط ویژوال مادفلو

برای شبیه سازی حرکت مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی از نرم افزار ویژوال مادفلو استفاده شد. اطلاعات اولیه در شروع مدلسازی به شرح زیر به مدل داده شد.

(۱) رژیم جریان در این جا غیردائمی در نظر گرفته شد.

(۲) مقدار ضریب هدایت هیدرولیکی، ضریب ذخیره ویژه، میزان تخلخل کل و موثر را مدلسازی هر دو آزمایش انتقال محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن ثابت شده با پلی اکریلیک اسید با توجه به داده های جدول (۳-۹) وارد گردید. شایان ذکر است که مقدار ضریب هدایت هیدرولیکی با استفاده از ارتفاع آب در هر دو چاه پیزومتر و حجم آب عبوری در واحد زمان تعبیه شده در مدل آزمایشگاهی تعیین شد.

(۳) زمان شبیه سازی همانند آزمایش بر روی مدل فیزیکی برابر با ۱۲۰۰۰ ثانیه در نظر گرفته شد.

(۴) در مدلسازی انتقال محلول ردیاب، عمل شبیه سازی بدون جذب سطحی ولی در مدلسازی انتقال نانوذرات، عمل شبیه سازی دارای جذب سطحی از نوع غیرتعادلی و فاقد واکنش شیمیایی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۹) پارامترهای کمی مدل محیط متخلخل سه بعدی ۳ پر شده از ماسه شکسته معدنی

میزان ضریب هدایت هیدرولیکی (cm/s)			ضریب	ضریب	میزان تخلخل	
در جهت X	در جهت Y	در جهت Z	ذخیره ویژه	ذخیره ویژه	Eff. Por	Tot. Por
Kx	Ky	Kz	S _s	S _y		
۰/۱۷	۰/۱۷	۰/۱۷	1×10^{-5}	۰/۲	۰/۳۳	۰/۳۳

۳-۵-۳-۱- ایجاد مدل (ایجاد شبکه توری)

برای مدلسازی از یک شبکه که دارای ۶۰ ستون و ۲۶ ردیف به عرض ۳۰ میلیمتر با ۸ لایه استفاده شد. ضخامت لایه وسطی (اولین لایه) را ۷۰ میلیمتر و ضخامت هفت لایه زیرین آن به طور مساوی ۵۰

میلیمتر در نظر گرفته شد. به این ترتیب ابعاد این شبکه توری $420 \times 780 \times 1800$ میلیمتر می باشد.

۳-۵-۳-۲- تعیین شرایط مرزی

برای ایجاد شرایط هیدرولیکی مشابه شرایط در آزمایشگاه، به سه سلول روی مدل، شرط مرزی با شار ثابت^{۲۱۳} (چاه تزریق و برداشت) نسبت داده شد. یکی از این چاه ها به عنوان چاه تزریق آب پایه، یکی چاه تزریق محلول ردیاب (یا مخلوط نانوذرات) و دیگری چاه برداشت آب (خروج آب از مدل) در نظر گرفته شد. موقعیت، مدت زمان کارکرد و میزان دبی جریان هر یک از چاه ها تزریق و برداشت مطابق جدول (۳-۱۰) به شبکه توری مدل نسبت داده شد. عمق تمامی چاه ها برابر با عمق محیط متخلخل در نظر گرفته شد.

پس از وارد کردن اطلاعات لازم برای شبیه سازی کمی جریان، اطلاعات مورد نیاز شبیه سازی کیفی نیز وارد مدل گردید. در بازه زمانی ۱۶۰۰-۱۰۰ ثانیه غلظت محلول ردیاب (۵۰ میلی گرم بر لیتر) و یا مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (۳۰۰ میلی گرم بر لیتر) به جریان ورودی در محل چاه تزریق تخصیص داده شد. غلظت اولیه در سرتاسر مدل صفر انتخاب گردید. مقدار چگالی حجمی برای ماسه شکسته معدنی برابر با 1855 kg/m^3 در نظر گرفته شد. برای مقادیر نسبت ضریب پراکندگی عرضی به طولی و عمودی به طولی به ترتیب برابر با ۰/۰۱ و ۰/۰۱ و برای ضریب پخش شدگی مولکولی برای نانوذرات اکسید آهن مقدار 5×10^{-11} منظور شد. مشابه حالت دوبعدی برای مشخص نمودن مقدار ضریب پراکندگی با استفاده از نتایج آزمایش تزریق محلول ردیاب غیر واکنشی (مقایسه نتایج حاصل از کار آزمایشگاهی و خروجی برنامه ویژوال مادفلو) مقدار آن به کمک واسنجی^{۲۱۴} به روش تحلیل حساسیت محاسبه شد.

213 - Constant- Flux

214 - Calibration

جدول (۳-۱۰) مشخصات چاه ها در مدل شبیه سازی شده سه بعدی در نرم افزار ویژوال مادفلو

نوع ماده تزریقی	نوع چاه	موقعیت چاه سانتیمتر	بازه زمانی کارکرد چاه برحسب ثانیه	زمان کارکرد چاه برحسب ثانیه	میزان دبی هر چاه در ستون اول (مرز ورودی) برحسب لیتر بر ثانیه
محلول ردیاب	چاه جریان آب پایه	$X = 0/255$	۰-۱۲۰۰۰	۱۲۰۰۰	۰/۰۰۹۷۱
		$Y = 0/375$			
	چاه تزریق محلول ردیاب	$X = 0/495$ $Y = 0/375$	۰-۱۰۰	۱۰۰	۰
			۱۰۰-۱۶۰۰	۱۵۰۰	۰/۰۰۳
			۱۶۰۰-۱۲۰۰۰	۱۰۴۰۰	۰
	چاه برداشت	$X = 1/545$ $Y = 0/375$	۰-۱۰۰	۱۰۰	۰/۰۰۹۷۱
			۱۰۰-۱۶۰۰	۱۵۰۰	۰/۰۱۲۷۱
			۱۶۰۰-۱۲۰۰۰	۱۰۴۰۰	۰/۰۰۹۷۱
مخلوط نانوذره	چاه جریان آب پایه	$X = 0/255$	۰-۱۲۰۰۰	۱۲۰۰۰	۰/۰۰۹۷۱
		$Y = 0/375$			
	چاه تزریق مخلوط نانوذرات	$X = 0/495$ $Y = 0/375$	۰-۱۰۰	۱۰۰	۰
			۱۰۰-۱۶۰۰	۱۵۰۰	۰/۰۰۳
			۱۶۰۰-۱۲۰۰۰	۱۰۴۰۰	۰
	چاه برداشت	$X = 1/545$ $Y = 0/375$	۰-۱۰۰	۱۰۰	۰/۰۰۹۷۱
			۱۰۰-۱۶۰۰	۱۵۰۰	۰/۰۱۲۷۱
			۱۶۰۰-۱۲۰۰۰	۱۰۴۰۰	۰/۰۰۹۷۱

محاسبه ضریب چسبندگی برای شبیه سازی آزمایش با تزریق مخلوط نانوذره اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید نیز از طریق واسنجی به روش تحلیل حساسیت محاسبه شد.

۳-۵-۳-۲-۳- تنظیمات مربوط به مدل عددی کمی (MODFLOW 2000)

در ابتدای فرآیند مدلسازی در نرم افزار ویژوال مادفلو، رژیم جریان به خاطر ایجاد شرایط چاه تزریق (خاموش و روشن شدن چاه در حین فرآیند شبیه سازی) به صورت غیردائمی فرض شده بود، برخلاف

حالت دوبعدی به سبب طولانی بودن زمان تزریق و احتمال برهم زدن شرایط در کل فلوم دو بعدی، تنها دوره شبیه سازی جریان برحسب ثانیه (۱۰۰-۰) به صورت دائمی و دو دوره شبیه سازی (۱۶۰۰-۱۰۰ و ۱۲۰۰۰-۱۶۰۰) به صورت غیر دائمی در نظر گرفته شد. سایر تنظیمات سه دوره شبیه سازی مشابه هم با گام زمانی ۱۰ ثانیه ی و با ضریب افزایش دهنده ۱/۲ در نظر گرفته شد. مقدار بار پیزومتریک اولیه برابر با ۴۱ سانتیمتر فرض گردید. از آنجا که اولین دوره زمانی شبیه سازی دائمی فرض شد، مقدار بار پیزومتریک اولیه تاثیر بر جواب نهایی ندارد. برای حل کننده MODFLOW2000، بسته حل کننده ی PCG انتخاب شد. تنظیمات این حل کننده مشابه حالت یک بعدی صورت پذیرفت. اولین لایه (لایه سطحی) به صورت غیر محصور (نوع یک) و سایر لایه ها (لایه های زیرین) به صورت محصور (نوع صفر) در نظر گرفته شد. برای تنظیمات اطلاعات خروجی، از پیش فرض برنامه استفاده شده است.

۳-۵-۳-۴- تنظیمات مربوط به مدل عددی کیفی (MT3DMS)

کلیه تنظیمات مدل عددی کیفی (MT3DMS) شامل نحوه گسسته سازی ترم همرفت، تنظیمات بسته حل کننده GCG، تنظیمات گام زمانی مشابه مدلسازی حالت یک بعدی، توضیح داده شده در بخش (۳-۵-۱-۲-۴) اعمال گردید. در قسمت تنظیمات مدت زمان شبیه سازی کیفی و گام های زمانی برای خروجی گرفتن از نتایج شبیه سازی، مدت زمان شبیه سازی را برابر با زمان هر آزمایش و گام های خروجی گرفتن از نتایج هر پنج دقیقه در نظر گرفته شد. در قسمت تنظیمات غلظت اولیه، برای سرتاسر مدل ایجاد شده در برنامه ویژوال مادفلو در زمان آغازین برابر با صفر در نظر گرفته شد. با پایان یافتن تنظیمات کمی و کیفی مدل اجرا گردید و نتایج خروجی آن در فصل نتایج ارائه و مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

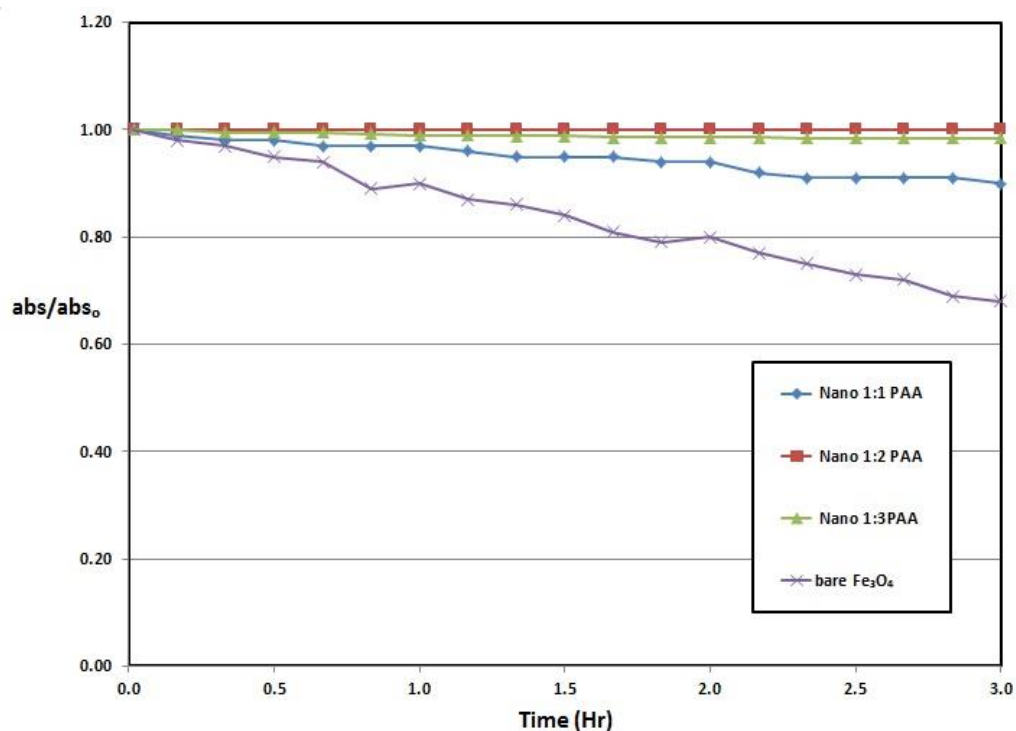
فصل چہارم:

نتائج

در ابتدای این فصل نتایج آزمایش های نشست به نام تعیین نسبت بهینه وزنی مصرفی از مواد تشکیل دهنده مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک (PAA) ارائه شده است و پس از خصوصیت مخلوط های با غلظت های متفاوت از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (ولی در نسبت وزنی بهینه از مواد مصرفی) پرداخته شده است. در ادامه نتایج آزمایشگاهی انتقال مخلوط های نانوذرات اکسید آهن در محیط متخلخل یک بعدی، دوبعدی و سه بعدی در بسترهای متفاوت (گوی شیشه ای، ذرات شیشه ای و ماسه شکسته معدنی) به همراه نتایج شبیه سازی آنها در نرم افزار ویزوال مادفلو ارائه و همچنین این نتایج مورد تحلیل و بررسی بیشتر قرار گرفته اند.

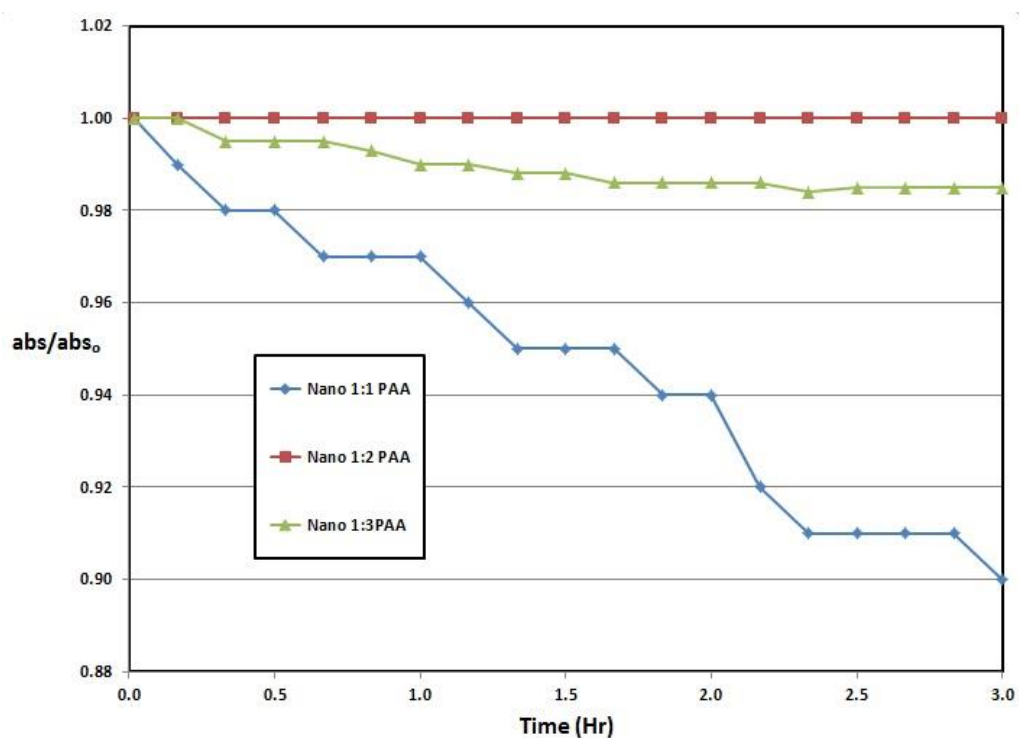
۴-۲- نتایج آزمایش نشست بر روی مخلوط نانوذرات با غلظت های متفاوت

در اشکال (۴-۱ تا ۴-۴) نتایج آزمایش نشست کسب شده از دستگاه اسپکتروفتومتر ارائه شده است. همانطور که این اشکال مشاهده می شود، مخلوط های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی بدون استفاده از پلی اکریلیک اسید (PAA) در مقایسه با مخلوط های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پایدار شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) در نسبت های وزنی متفاوت (۱:۱، ۲:۱ و ۳:۱) برابر نانوذره اکسید آهن مغناطیسی در برابر ۲ برابر پلی اکریلیک اسید) نشست بیشتری داشته و کاملاً مشهود است که در حضور پلی اکریلیک اسید (PAA) مدت زمان پایداری مخلوط کلئیدی نانوذرات بسیار طولانی تر می باشد. همانطور که در اشکال (۴-۱ تا ۴-۴) مشاهده می شود در تمامی نمونه ها (نمونه ای از مخلوط ها نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) در غلظت های ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر) ابتدا نسبت وزنی ۱:۱ و پس از آن نسبت وزنی ۳:۱ بیشترین نشست را داشته اند و نمونه های با نسبت وزنی ۲:۱ پس از گذشت ۳ ساعت تقریباً نشستی نداشته و پایدار می باشند. لذا نسبت وزنی ۲:۱ به عنوان نسبت بهینه وزنی برای مواد مصرفی در ساخت مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) در تمامی آزمایش ها انتخاب گردید. (در نمودارهای اشکال (۴-۱ تا ۴-۴) محور قائم میزان جذب نور توسط نمونه ها می باشد)



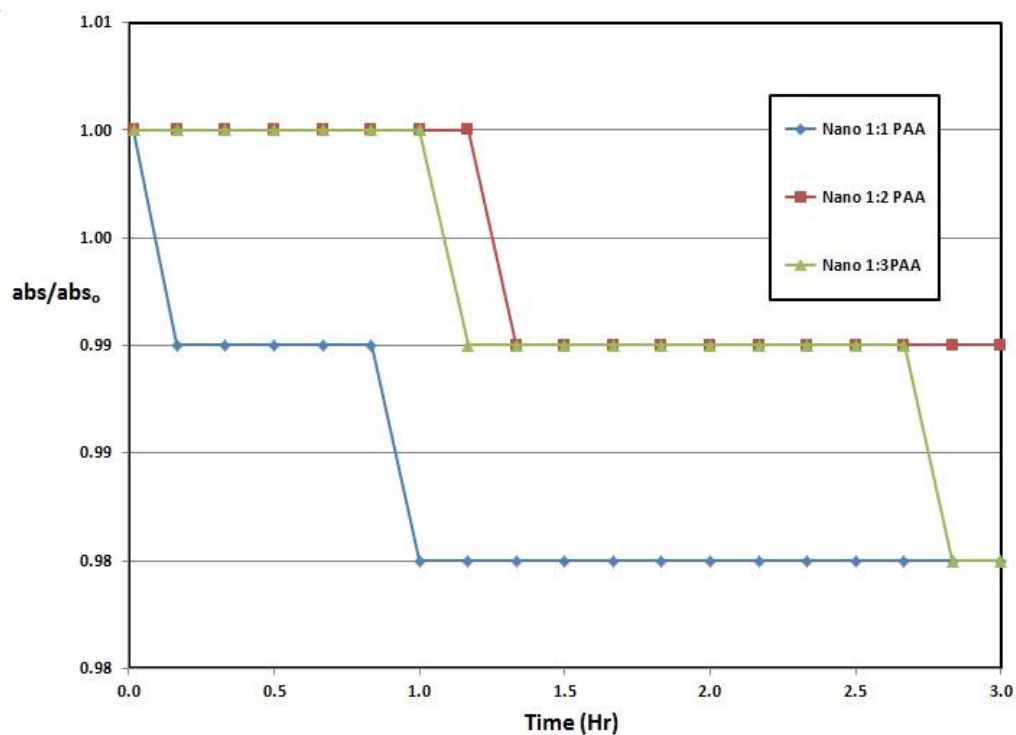
شکل (۴-۱) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی خالص و تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در

غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

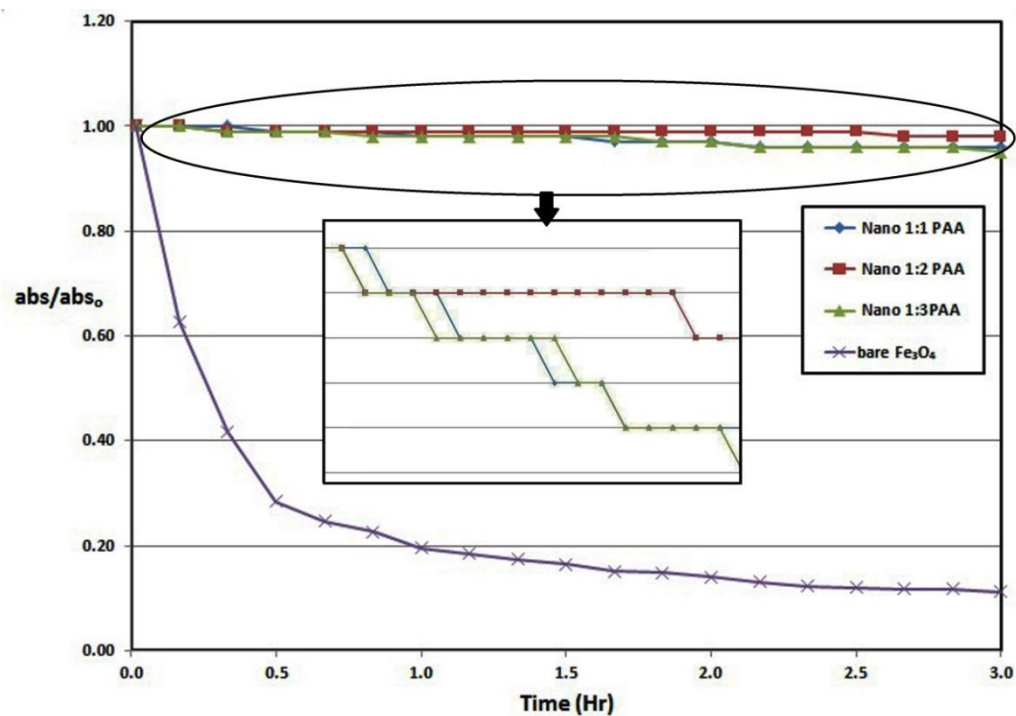


شکل (۴-۲) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در غلظت ۱۰۰

میلی گرم بر لیتر



شکل (۳-۴) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر



شکل (۴-۴) نتایج آزمایش نشست برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی خالص و تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در غلظت ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر

۳-۴- نتایج آزمایش توزیع سایز ذرات و پتانسیل زتا

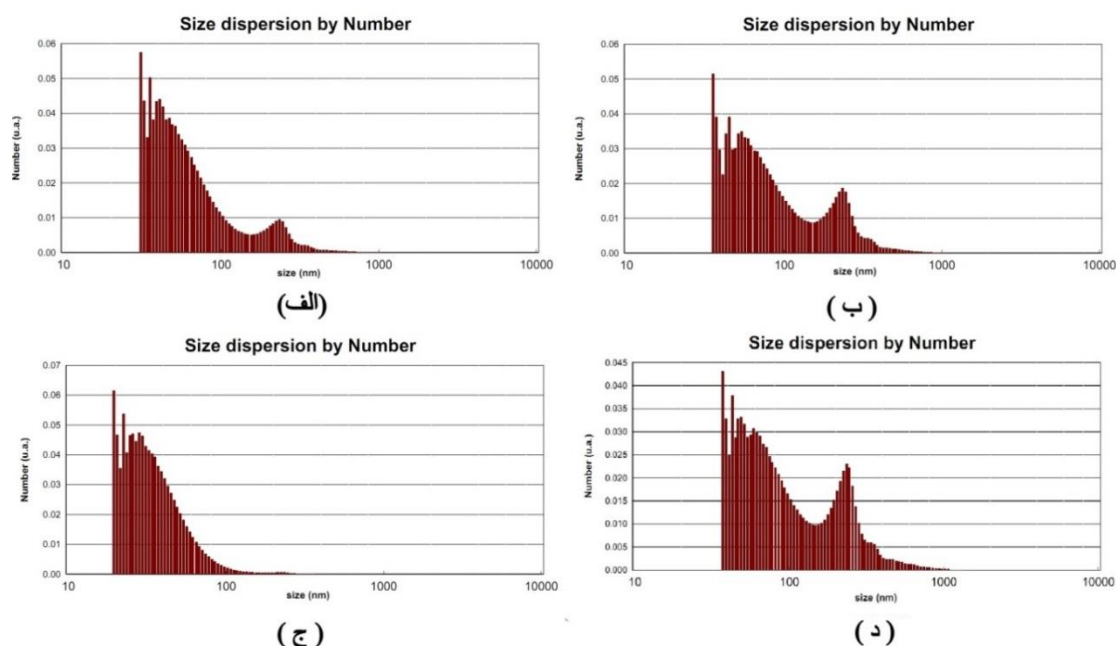
برای مشخص نمودن توزیع اندازه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) در مخلوط ها، از هر غلظت مورد استفاده در آزمایش ها (در نسبت بهینه وزنی ۲:۱) نمونه ای تهیه و با استفاده از آزمایش توزیع سایز ذرات، دامنه تغییرات و مقدار متوسط اندازه ذرات مشخص شده است. همچنین برای نشان دادن پایداری مخلوط های نانوذرات تهیه شده و عدم تشکیل توده و در نهایت عدم نشست نمونه ها، بر روی هر یک از نمونه ها آزمایش تعیین پتانسیل زتا (ζ) نیز انجام گردید. نتایج هر دو آزمایش به صورت خلاصه در جدول شماره (۴-۱) و نمودارهای آنها در شکل (۴-۵) ارائه شده است.

جدول (۴-۱) مقدار قطر متوسط ذرات نانو اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده و پتانسیل زتا (ζ) نانوسیال

غلظت (بر حسب میلی گرم بر لیتر)	قطر متوسط ذرات نانو اکسید آهن (Fe_3O_4) تثبیت شده (بر حسب نانومتر)	پتانسیل زتا (ζ) (بر حسب میلی ولت)
۲۰	۸۵/۱۴	-۳۰/۳۷
۱۰۰	۵۱/۳۰	-۴۶/۴۴
۳۰۰	۵۰/۴۵	-۴۸/۳۶
۵۰۰	۴۸/۹۹	-۵۱/۱۰
۷۵۰	۱۲۴/۸۷	-۹۰/۸۲

همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می گردد، اندازه متوسط ذرات نانو اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) همچنان در محدود نانو می باشد. همچنین از آنجا که مقدار قدرمطلق پتانسیل زتا برای تمامی نمونه ها بیشتر از ۳۰ بوده است ($|\zeta| \geq 30$)، می توان نتیجه گرفت که مخلوط نانوذرات از پایداری و ثبات مناسبی برخوردار بوده و رسوب آنی نخواهند داشت. لذا از پلی اکریلیک اسید (PAA) می توان یک عامل کمک کننده برای جلوگیری از توده ی شدن نانوذرات اکسید

آهن مغناطیسی و همچنین جلوگیری کننده از نشست آنی نانوذرات استفاده نمود که این خود می تواند در تزریق درجا مخلوط نانوذرات و انتقال آن به منطقه آلوده نقش تعیین کننده ی داشته باشد.



شکل (۴-۵) نمودار توزیع اندازه ذرات نانواکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید (PAA) (با نسبت وزنی ۲:۱) در مخلوط های با غلظت های (الف) ۲۰، (ب) ۱۰۰، (ج) ۵۰۰، (د) ۷۵۰ میلی گرم بر لیتر

۴-۴-۴- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی

از آنجایی که ذرات تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل یک بعدی از دو جنس متفاوت گوی شیشه ای و ماسه شکسته معدنی تشکیل شده بود، نتایج آزمایشات انتقال نانوذرات در دو بخش ارائه شده است.

۴-۴-۴-۱- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک

بعدی با بستر گوی شیشه ای

در این بخش ابتدا نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید ارائه شده است. سپس نتایج شبیه سازی این آزمایش ها در برنامه رایانه ی تهیه شده در محیط ویژوال بیسیک و پس از آن نتایج شبیه سازی این آزمایش ها در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو ارائه شده است.

۴-۴-۱-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بستری

متشکل از گوی شیشه ای

نمودارهای منحنی رخنه تجربی (BTC) حاصل از تزریق هر یک از مخلوط های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۲۰، ۱۰۰، ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و با نسبت وزنی ۲:۱ در شیب هیدرولیکی متفاوت (۰/۱۲۵، ۰/۳۷۵ و ۰/۶۲۵) به ستون آزمایش در شکل های (۴-۶ تا ۴-۸) ارائه شده است. در شکل (۴-۶) نمودارهای منحنی رخنه تجربی (BTC) برای مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر تزریق شده در ارتفاع های متفاوت به ستون آزمایش نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، هرچقدر میزان شیب هیدرولیکی جریان مخلوط نانوذرات ورودی به ستون آزمایش (که معرف سرعت جریان می باشد) بیشتر شده است، نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش بیشتر شده است، بطوریکه برای شیب هیدرولیکی ۰/۶۲۵ بیشترین مقدار نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش و پس از آن برای شیب هیدرولیکی ۰/۳۷۵ و در نهایت کمترین مقدار نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش برای شیب هیدرولیکی ۰/۱۲۵ مشاهده شده است. لذا از این نمودارها می توان نتیجه گفت بالا رفتن شیب هیدرولیکی جریان (سرعت جریان) ورودی مخلوط نانوذرات به ستون آزمایش سبب افزایش انرژی جنبشی ذرات و مشخصاً افزایش تراز انرژی ذرات در هنگام برخورد با دانه های بستر محیط شده و این می تواند دلیلی بر عدم جذب نانوذرات به ذرات بستر محیط باشد، نتیجه این امر افزایش نسبت C/C_0 در محل اندازه گیری (خروجی) می باشد. با این حال، این یافته ها را نیز می توان با فرضیات مدل مفهومی انباشت و بازداشت ارائه شده توسط Phenrat و همکاران (۲۰۰۹a) (که در بخش ۲-۴-۴-۵-۲ این گزارش ارائه شده است) نیز تحلیل نمود.

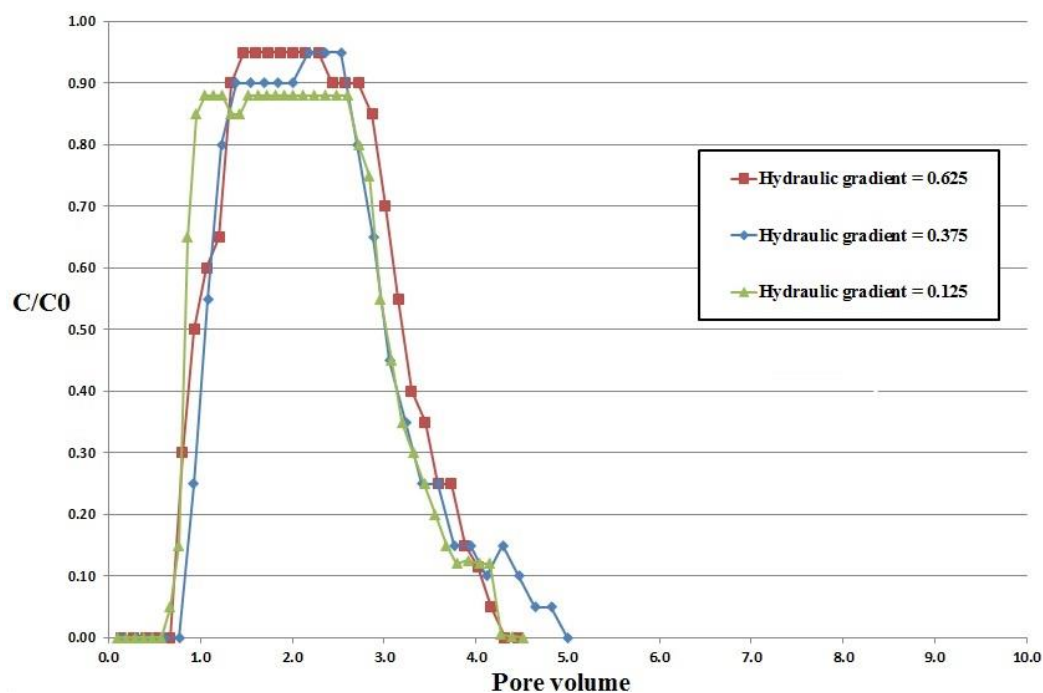
براساس این مدل در اینجا نیز فرض شده انباشته های پایدار (ذرات توده ی شده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در مخلوط) در محیط متخلخل به سرعت تحت اثر چاه (انرژی) مینیمم ثانویه برای اندرکنش نانوذره-نانوذره شکل می گیرند. اندازه ی انباشته ها نتیجه ی

تعادل بین جاذبه های واندروالسی و مغناطیسی بین نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4)، نیروهای دافعه ی الکترواستاتیک ناشی از پلی اکریلیک اسید جذب شده بر روی سطح نانوذرات و نیروهای برش القا شده از سوی سرعت سیال موجود در فضاهای منفذی می باشد. سپس انباشته ها انتقال یافته و توسط یک جمع کننده (گوی های شیشه ای بستر) بازداشت می شوند. اندازه ی انباشته های بزرگتر، قابلیت چسبیدن بالاتری را حاصل می نماید، زیرا اثر نیروی درگ (Drag) ناشی از سرعت جریان سیال (که جدا شدگی را افزایش می دهد) از نیروی چسبندگی^{۲۱۵} کمتر است. این نیروی چسبندگی، وقتی که اندازه ی انباشته ها/ذرات افزایش یابد، چسبیدن ذرات را بیشتر می کند. در سرعت های برخورد بالاتر، برش سیال انباشته زدایی نانوذرات را افزایش می دهد و در نتیجه در میدان جریان با سرعت بالاتر اندازه ی دانه های متراکم پایدار تشکیل شده نسبت به یک میدان با سرعت پایین تر کوچکتر است. انباشته های با اندازه ی کوچکتر در یک چاه انرژی مینیمم ثانویه ی کم عمق تر بازداشت می شوند و با سادگی بیشتری نسبت به انباشته های بزرگتر یازداشت زدایی می گردند. سرعت تزریق بالاتر نیز منجر به نیروی درگ بالاتر می شود که این باعث افزایش بیشتر جدایی انباشته های بازداشت شده می گردد.

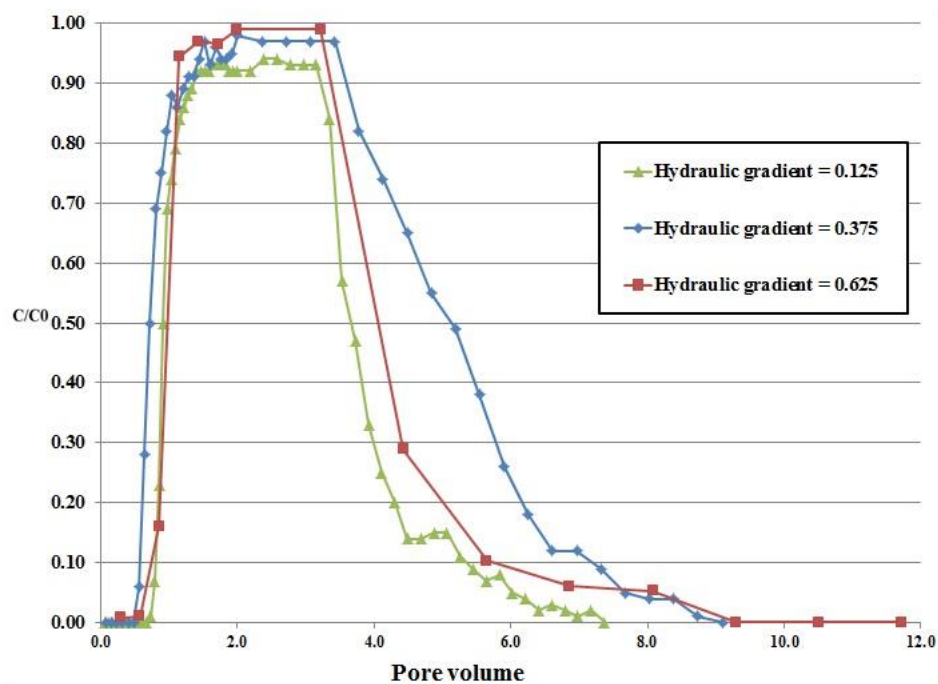
یک اثر دیگر سرعت، تاثیر آن بر روی زمان توقف نانوذرات در محیط متخلخل است. در سرعت تزریق بالا زمان ماند در ستون کم است، لذا باعث زمان محدود برای انباشت و چسبیدن نانوذرات به ذرات بستر محیط متخلخل می گردد. بنابراین بالارفتن نسبت C/C_0 در سرعت بالاتر (هد تزریق بالاتر) نیز می تواند ناشی از زمان ناکافی برای چسبیدن به سطح جمع کننده (ذرات بستر محیط متخلخل یک بعدی) باشد.

در ادامه در شکل های (۴-۷ و ۴-۸) نمودارهای منحنی رخنه تجربی (BTC) برای مخلوط نانوذره اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر برای ارتفاع تزریق متفاوت ارائه شده است. در نمودارهای ارائه شده در این شکل ها نیز مشابه حالت قبل

مشاهده می شود با افزایش ارتفاع تزریق جریان مخلوط نانوذرات ورودی به ستون آزمایش، مقدار نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش افزایش یافته است.

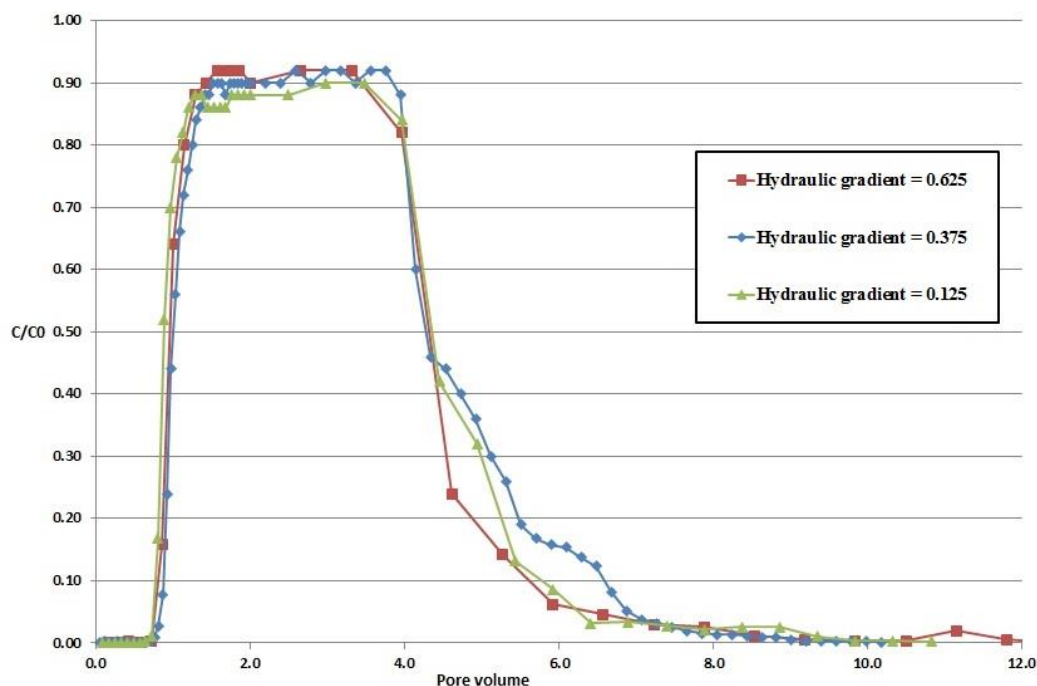


شکل (۴-۶) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر



شکل (۷-۴) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت

۱۰۰ میلی گرم بر لیتر



شکل (۸-۴) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک

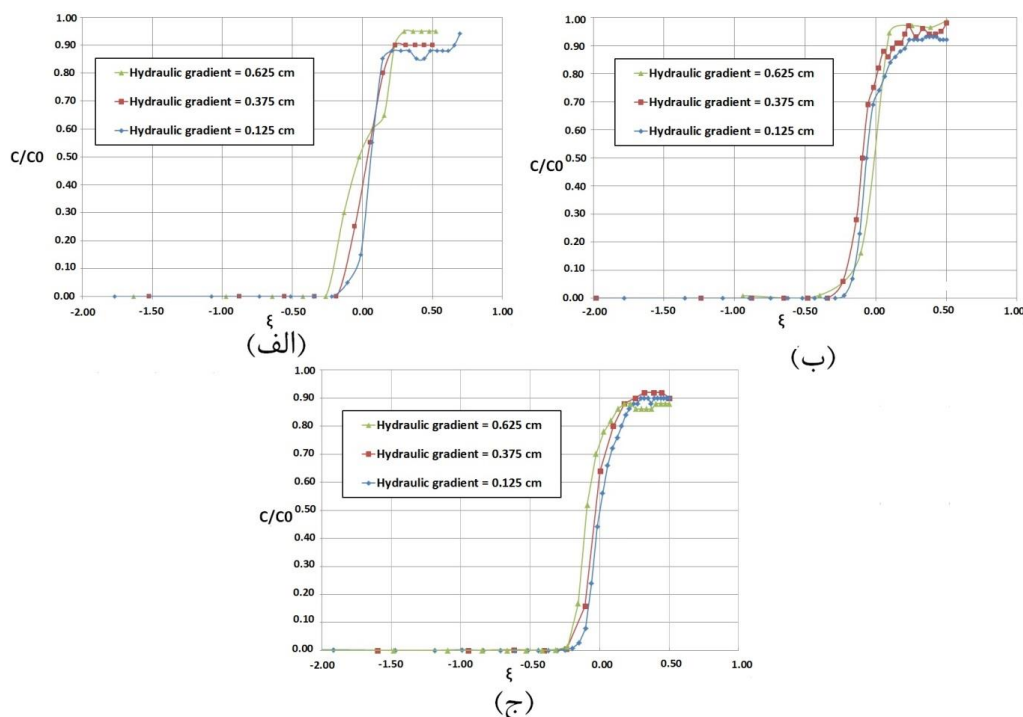
اسید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر

۴-۱-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در برنامه رایانه ای تهیه شده در زبان ویژوال

بیسیک

همانطور که در فصل قبل اشاره گردید از این شیوه شبیه سازی تنها برای شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی پر شده با گوی شیشه ای استفاده شده است. برای اجرای این برنامه ای رایانه ای نیاز به داده های ورودی از قبیل سرعت منفذی جریان، غلظت مخلوط نانوذرات ورودی، اندازه گام زمانی و مکانی، ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی و ضریب نرخ چسبندگی نانوذرات می باشد. مقادیر سرعت منفذی (سرعت واقعی) جریان، غلظت مخلوط نانوذرات عبوری، ضریب چسبندگی، ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی متناسب با داده های برداشت شده از انجام هر آزمایش، (مقادیر جدول (۴-۲) وارد گردید. مقدار ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی با استفاده روش ارائه شده در بخش ۳-۵-۱-۲-۱ و ۱-۲ و با استفاده از منحنی های رخنه تجربی با خصوصیت محور افقی (ξ) و محور قائم نسبت $(\frac{C}{C_0})$ که

برای هر آزمایش دوباره ترسیم گردیده (شکل (۴-۹)) محاسبه شده است. مقدار ۱ ثانیه برای گام زمانی و مقدار ۱ سانتیمتر برای گام مکانی انتخاب گردید.



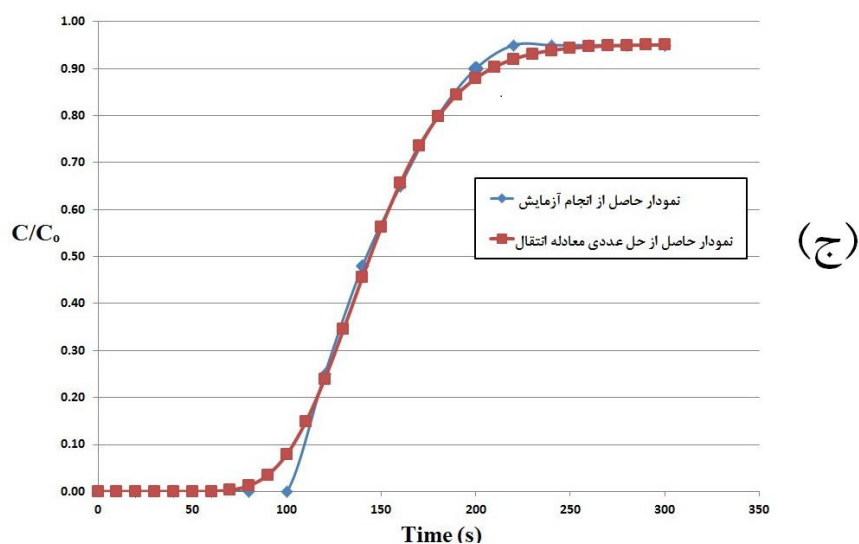
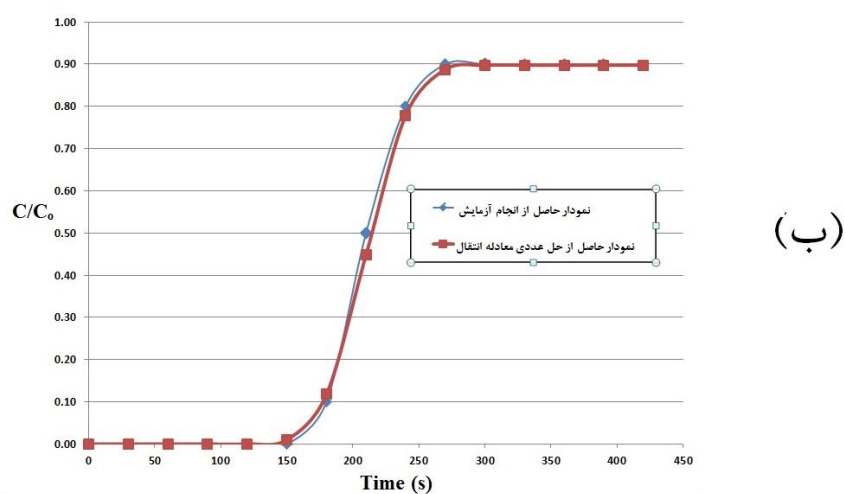
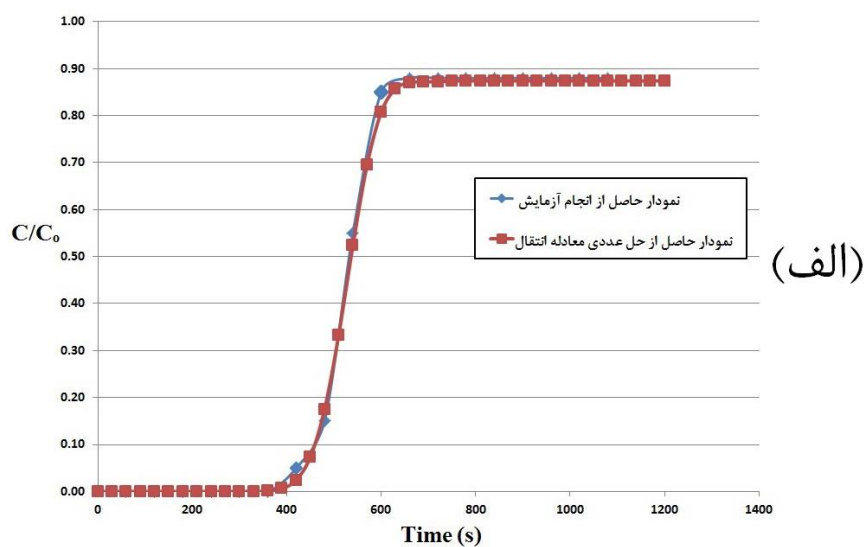
شکل (۴-۹) نمودارهای BTC بازتولید شده حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک

اسید با غلظت (الف) ۲۰ میلی گرم بر لیتر، (ب) غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و (ج) غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر

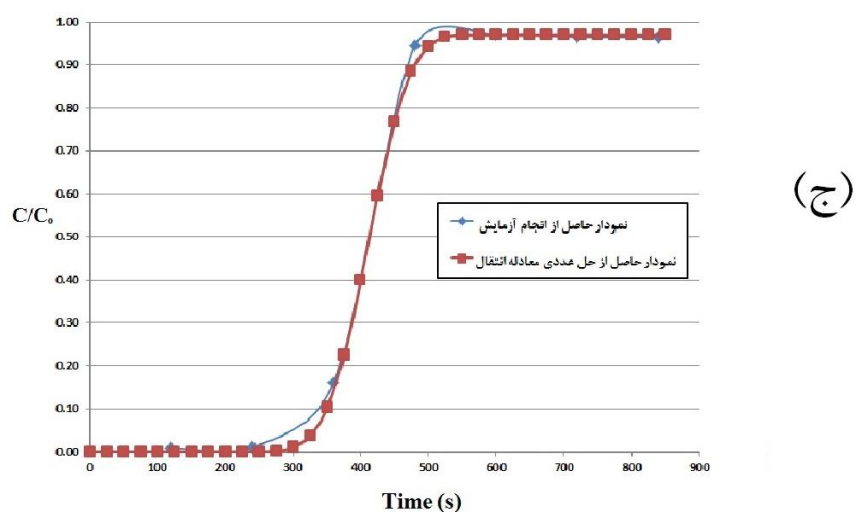
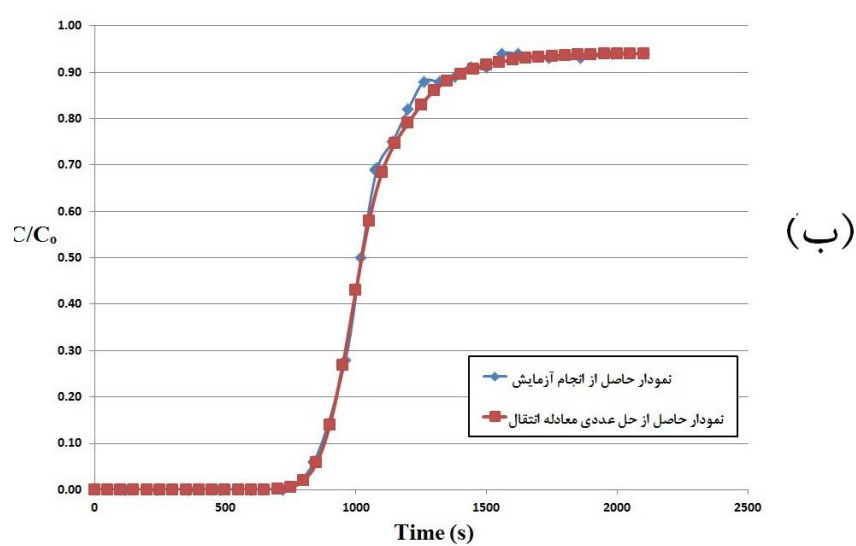
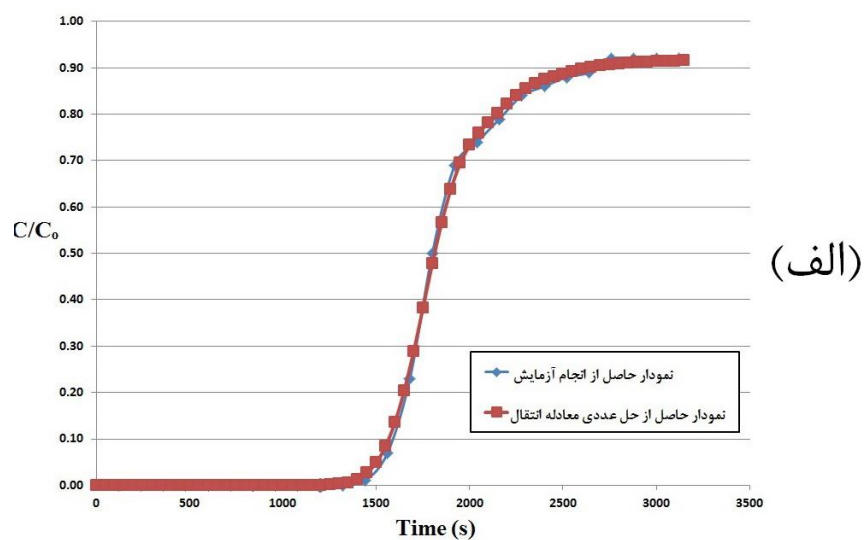
جدول (۴-۲) مقادیر داده های کاربردی در شبیه سازی انتقال نانوذرات برای هر آزمایش

شماره آزمایش	غلظت نانوسیال ppm	شیب هیدرولیکی	زمان کل شبیه سازی (s)	U (m/s)	$\frac{C}{C_0}$	K_d (1/s)	D (m ² /s)
۱	۲۰	۰/۱۲۵	۱۲۰۰	۰/۰۰۰۸۰	۰/۸۸	۰/۰۰۰۲۵۶	$9/000 \times 10^{-7}$
۲	۲۰	۰/۳۷۵	۴۰۰	۰/۰۰۱۹۵	۰/۹۰	۰/۰۰۰۵۱۴	$1/020 \times 10^{-6}$
۳	۲۰	۰/۶۲۵	۳۰۰	۰/۰۰۲۶۵	۰/۹۵	۰/۰۰۰۳۴۰	$2/500 \times 10^{-5}$
۴	۱۰۰	۰/۱۲۵	۳۱۲۰	۰/۰۰۰۲۲	۰/۹۳	۰/۰۰۰۰۴۶	$9/250 \times 10^{-8}$
۵	۱۰۰	۰/۳۷۵	۲۱۰۰	۰/۰۰۰۴۰	۰/۹۵	۰/۰۰۰۰۵۱	$1/000 \times 10^{-6}$
۶	۱۰۰	۰/۶۲۵	۸۴۰	۰/۰۰۱۰۰	۰/۹۷	۰/۰۰۰۰۷۶	$2/000 \times 10^{-6}$
۷	۵۰۰	۰/۱۲۵	۴۵۰۰	۰/۰۰۰۱۸	۰/۸۸	۰/۰۰۰۰۵۷	$7/500 \times 10^{-7}$
۸	۵۰۰	۰/۳۷۵	۳۰۰۰	۰/۰۰۰۳۴	۰/۹۰	۰/۰۰۰۰۴۵	$7/500 \times 10^{-7}$
۹	۵۰۰	۰/۶۲۵	۱۷۴۰	۰/۰۰۰۴۸	۰/۹۲	۰/۰۰۰۱	$1/750 \times 10^{-6}$

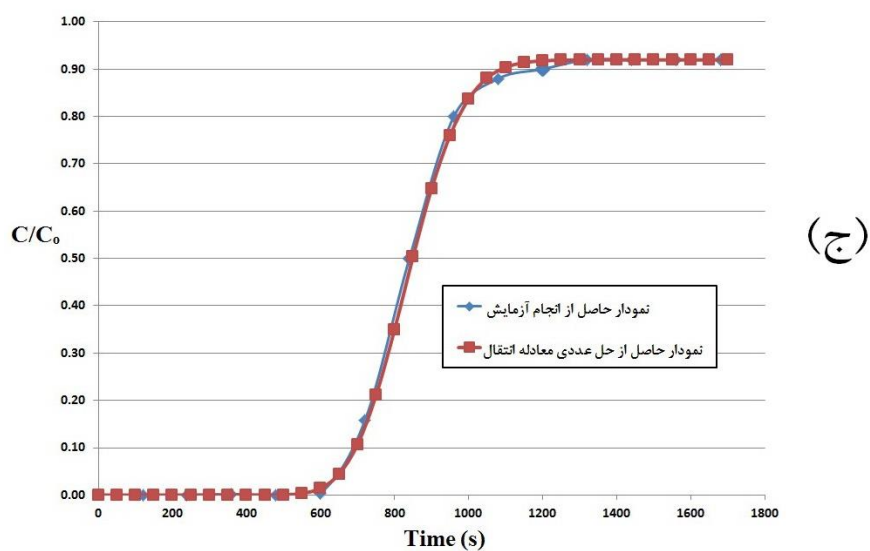
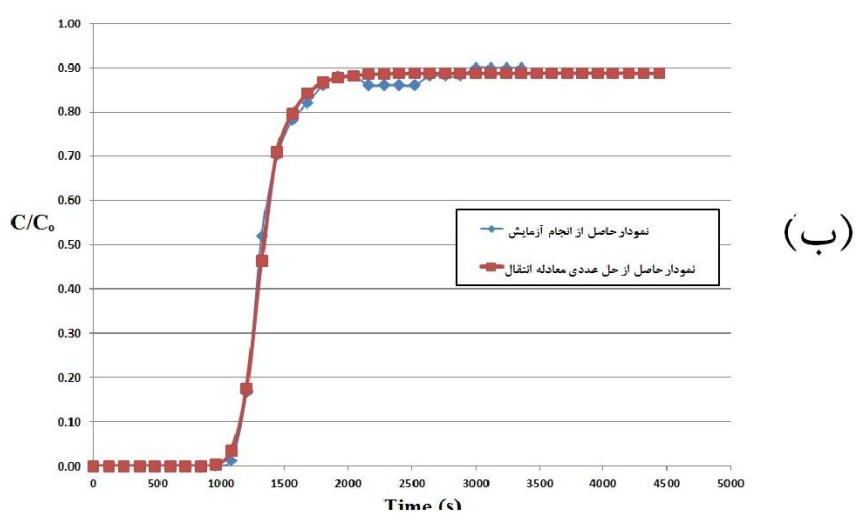
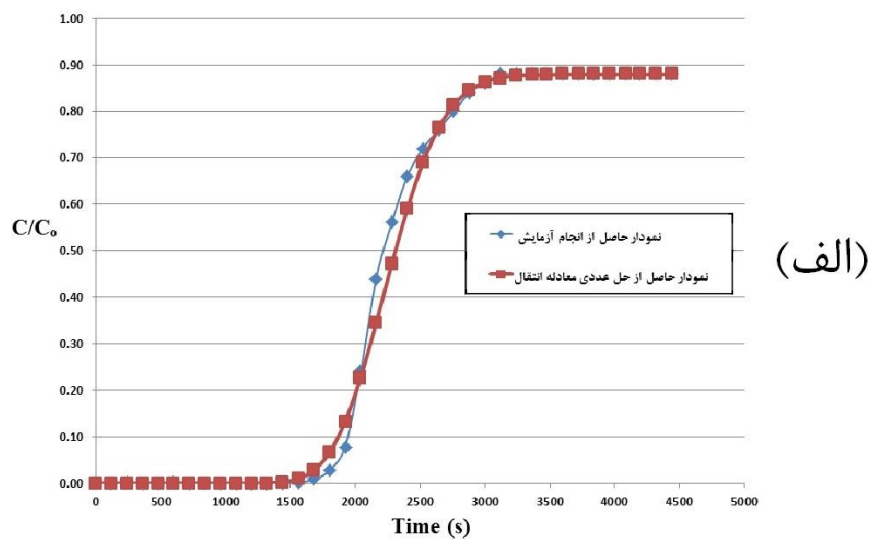
با قرار دادن مقادیر فوق الذکر به عنوان داده های ورودی برای شبیه سازی هر آزمایش در برنامه منحنی رخنه محاسباتی برای هر آزمایش رسم گردید. برای مقایسه بهتر هر دو منحنی رخنه محاسباتی و تجربی برای هر آزمایش در یک نمودار ترسیم و در شکل های (۴-۱۰ تا ۴-۱۲) ارائه شده است. نکته ی حائز اهمیت در شبیه سازی انتقال نانوذرات، آنکه زمان شبیه سازی مشابه زمان تزریق در آزمایش مدل فیزیکی منظور گردید. از مقایسه منحنی های رخنه تجربی و محاسباتی ارائه شده در شکل های زیر می توان نتیجه گرفت که روش محاسبه ضریب نرخ چسبندگی نانوذرات (K_d) مبتنی بر تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلئیدها (CFT) توانمندی بسیار خوبی در پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را دارد و همچنین روش Charbeneau، روش محاسبه ضریب پخشیدگی هیدرودینامیکی (D) با استفاده از داده های آزمایشگاهی (منحنی رخنه، BTC)، توانایی محاسبه حدس اولیه نزدیک به مقدار واقعی را دارد.



شکل (۴-۱۰) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش



شکل (۴-۱۱) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش



شکل (۴-۱۲) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ در آزمایشگاه به همراه نتیجه حاصل از حل عددی معادله ی انتقال متناظر با شرایط آزمایش

۴-۱-۳- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو

همانطور که در فصل سوم بیان گردید برای بدست محاسبه ضریب پراکندگی طولی از نتایج آزمایش تزریق مخلوط نانوذره اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتر به کمک واسنجی به روش تحلیل حساسیت استفاده شد. مقدار اولیه ضریب پراکندگی طولی برابر با ۰/۰۰۴ در نظر گرفته شده بود و با ضرب شدن در ضرایب ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵، ۲ مقادیر ضریب پراکندگی طولی جدید به مقدار ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۴، ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۸ متر محاسبه گردید. با قرار دادن مقادیر جدید ضریب پراکندگی طولی در نرم افزار ویژوال مادفلو عمل شبیه سازی مجدداً تکرار گردید. نتایج شبیه سازی انتقال در برنامه ویژوال مادفلو به ازای هر مقدار ضریب پراکندگی طولی جدید (تغییرات غلظت در طی زمان در چاه مشاهداتی تعبیه شده در مدل) در جدول (۴-۳) ارائه شده است. مقدار مربعات خطا هر یک از شبیه سازی ها محاسبه و در جدول (۴-۴) ارائه شده است. با توجه به داده های جدول (۴-۴) نشان می دهد در صورتیکه ضریب پراکندگی طولی برابر با ۰/۰۰۴ متر در نظر گرفته می شود، کمترین مقدار مربعات خطا ایجاد شده است، لذا ضریب پراکندگی طولی مناسب برابر با ۰/۰۰۴ متر برای محیط متخلخل یک بعدی پر شده با گوی شیشه ای می باشد.

حال با داشتن مقدار ضریب پراکندگی طولی و با وارد نمودن پارامترهای متناسب با شرایط انجام هر آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی در محیط نرم افزار شبیه ساز گرافیکی ویژوال مادفلو شرایط برای اجرای برنامه فراهم گردیده است. با اجرای نرم افزار شبیه ساز ویژوال مادفلو و با گرفتن خروجی (میزان تغییرات مقدار غلظت در طول زمان در محل چاه مشاهداتی)، منحنی رخنه محاسباتی برای هر آزمایش رسم گردید. در شکل های (۴-۱۳ تا ۴-۱۵) منحنی رخنه محاسباتی و تجربی در محل چاه مشاهداتی برای تمامی آزمایش ها ارائه شده است. در اینجا نیز به طور مشابه قبل از مقایسه منحنی های رخنه تجربی و محاسباتی ارائه شده می توان نتیجه گرفت که روش محاسبه ضریب نرخ چسبندگی نانوذرات (K_d) مبتنی بر تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها (CFT) توانمندی بسیار خوبی در پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن

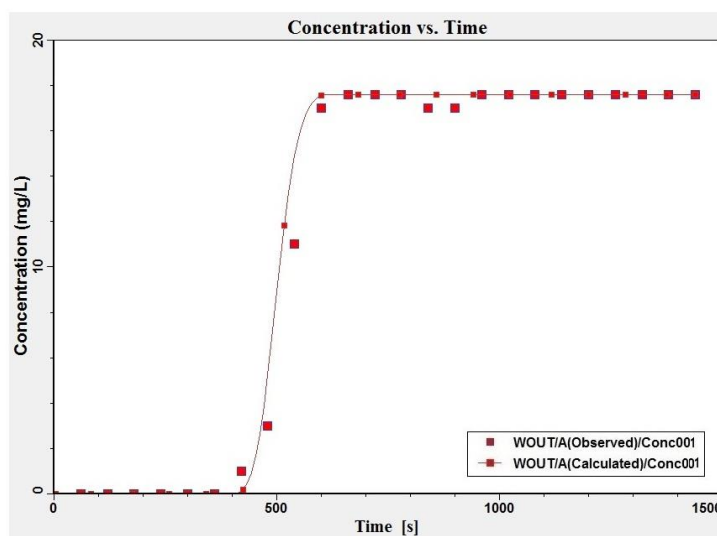
مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را دارد و همچنین واسنجی به روش تحلیل حساسیت از کارایی خوبی برای تخمین مقدار ضریب پراکندگی طولی محیط متخلخل برخوردار می باشد. همچنین از مقایسه منحنی های رخنه تجربی و محاسباتی ارائه شده می توان نتیجه گرفت مدل عددی MT3DMS موجود در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویزوال مادفلو، توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات مبتنی بر تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها (CFT) را دارد. این روش توانمندی بسیار خوبی در پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را دارد. برای پیاده سازی تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها که حالت خاصی از مکانسیم جذب غیرتعدادی جنبشی مرتبه اول می باشد از قابلیت تنظیمات تعبیه شده در مدل عددی MT3DMS در نرم افزار شبیه ساز ویزوال مادفلو استفاده شده است. این روش توانمندی بسیار خوبی در پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را دارد.

جدول (۳-۴) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی متفاوت

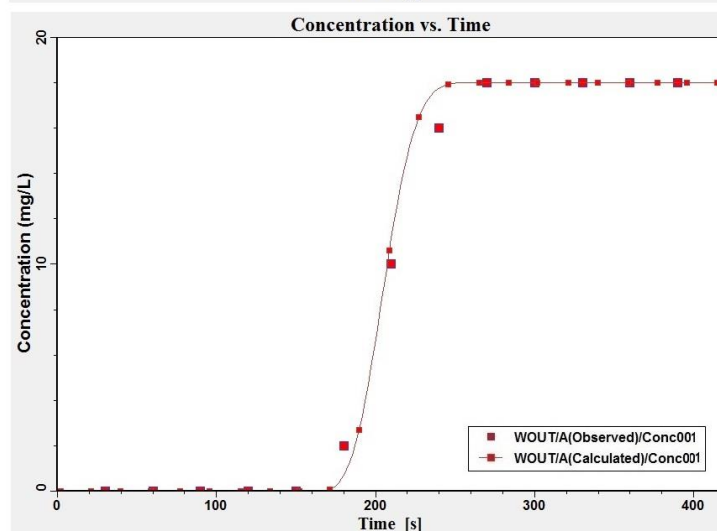
Head=5 cm											
ضریب تحلیل حساسیت		k=0.5		k=0.75		k=1		k=1.5		k=2	
منحنی رخنه تجربی		منحنی رخنه محاسباتی مبتنی بر ضریب پراکندگی طولی مختلف									
BTC		α=	0.002	α=	0.003	α=	0.004	α=	0.006	α=	0.008
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C1	Time (s)	C/C2	Time (s)	C/C3	Time (s)	C/C4	Time (s)	C/C5
60	0	60	2.01E-36	60	5.99E-30	60	0	60	1.10E-20	60	6.21E-17
120	0	120	5.67E-27	120	1.34E-21	120	1.35E-37	120	1.18E-12	120	4.75E-10
180	0	180	2.56E-20	180	1.77E-15	180	3.28E-29	180	1.40E-07	180	6.88E-06
240	0	240	2.55E-14	240	7.89E-10	240	5.47E-22	240	0.0003	240	0.0028
300	0	300	1.68E-08	300	0.00014	300	5.74E-15	300	0.0334	300	0.1107
360	0	360	0.0051	360	0.0692	360	4.94E-08	360	0.5843	360	1.0229
420	1	420	0.7932	420	1.4960	420	0.1130	420	3.0862	420	3.8127
480	3	480	6.2762	480	6.8547	480	5.2407	480	7.7521	480	8.0936
540	13	540	13.8276	540	13.2379	540	14.9067	540	12.4269	540	12.1812
600	17	600	17.0396	600	16.5308	600	17.5416	600	15.4412	600	14.9818
660	17.6	660	17.5650	660	17.4332	660	17.6043	660	16.8553	660	16.4953
720	17.6	720	17.6016	720	17.5846	720	17.6020	720	17.3818	720	17.1832
780	17.6	780	17.6027	780	17.6018	780	17.6020	780	17.5462	780	17.4579
840	17	840	17.6027	840	17.6033	840	17.6020	840	17.5912	840	17.5574
900	17	900	17.6027	900	17.6035	900	17.6020	900	17.6023	900	17.5910
960	17.6	960	17.6027	960	17.6035	960	17.6020	960	17.6050	960	17.6018
1020	17.6	1020	17.6028	1020	17.6035	1020	17.6020	1020	17.6056	1020	17.6051
1080	17.6	1080	17.6028	1080	17.6034	1080	17.6020	1080	17.6057	1080	17.6062
1140	17.6	1140	17.6028	1140	17.6034	1140	17.6020	1140	17.6057	1140	17.6065
1200	17.6	1200	17.6028	1200	17.6034	1200	17.6020	1200	17.6057	1200	17.6066
1260	17.6	1260	17.6028	1260	17.6034	1260	17.6020	1260	17.6057	1260	17.6066
1320	17.6	1320	17.6028	1320	17.6034	1320	17.6020	1320	17.6057	1320	17.6066
1380	17.6	1380	17.6028	1380	17.6034	1380	17.6020	1380	17.6057	1380	17.6066
1440	17.6	1440	17.6028	1440	17.6034	1440	17.6020	1440	17.6057	1440	17.6066

جدول (۴-۴) محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی متفاوت

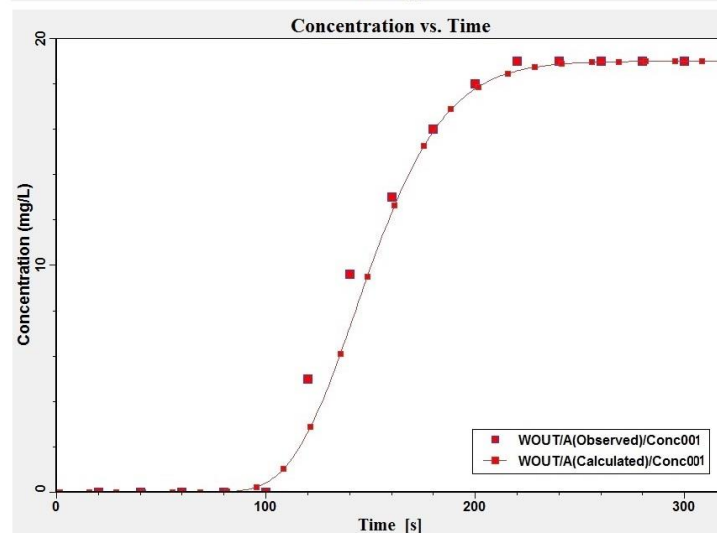
[illegible]



(الف)



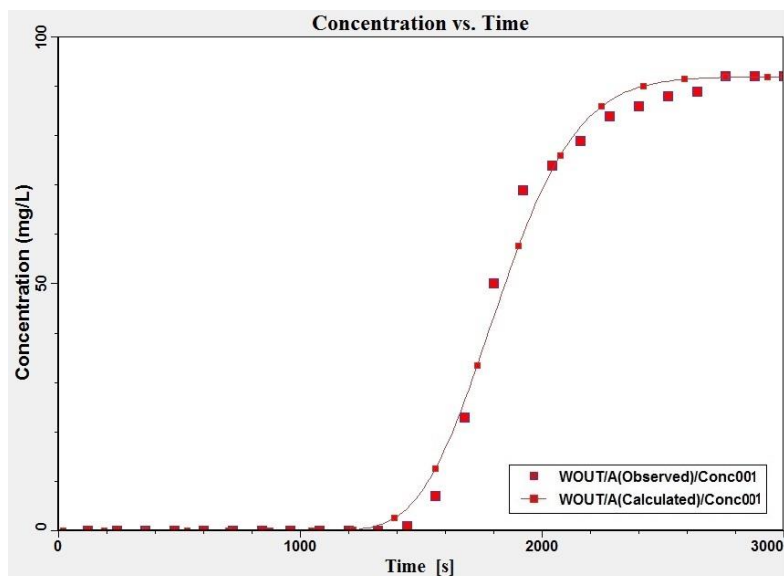
(ب)



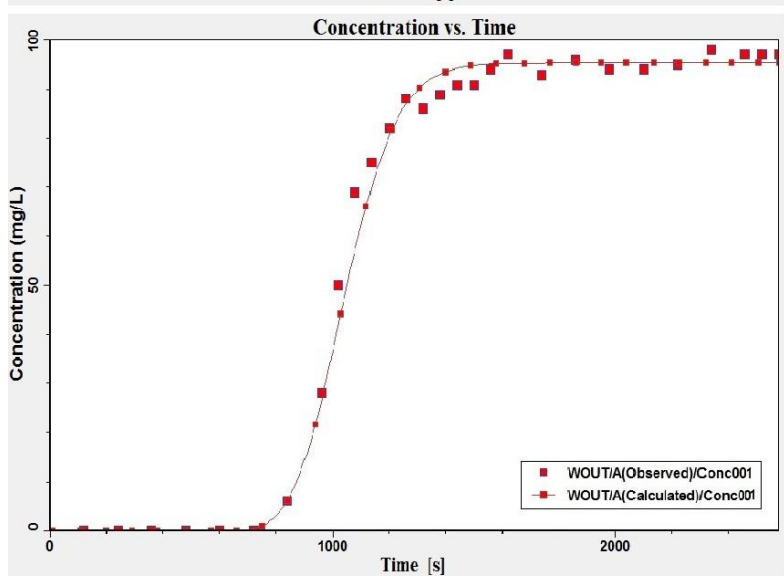
(ج)

شکل (۴-۱۳) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۲۰ میلی

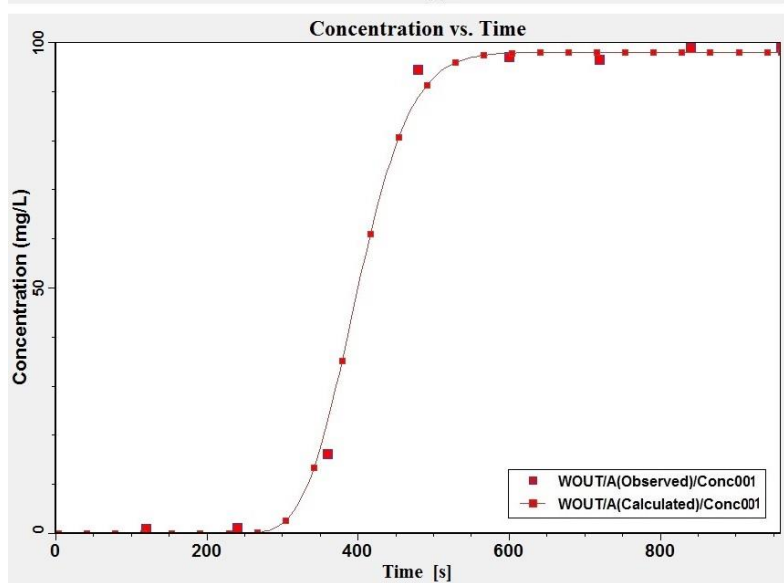
گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی



(الف)



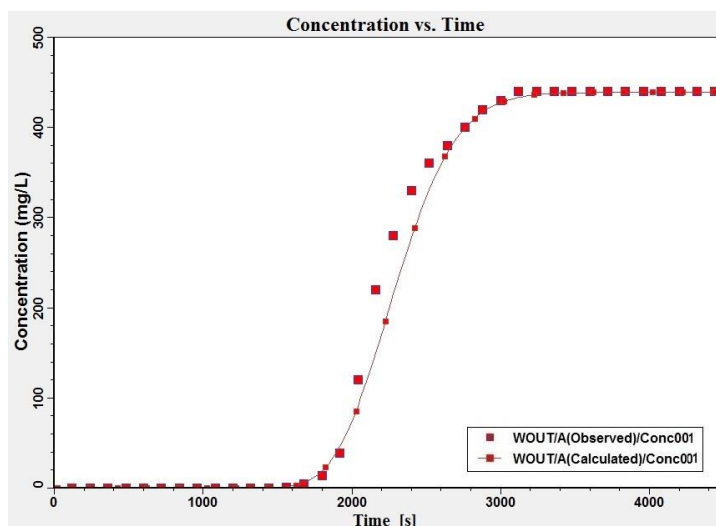
(ب)



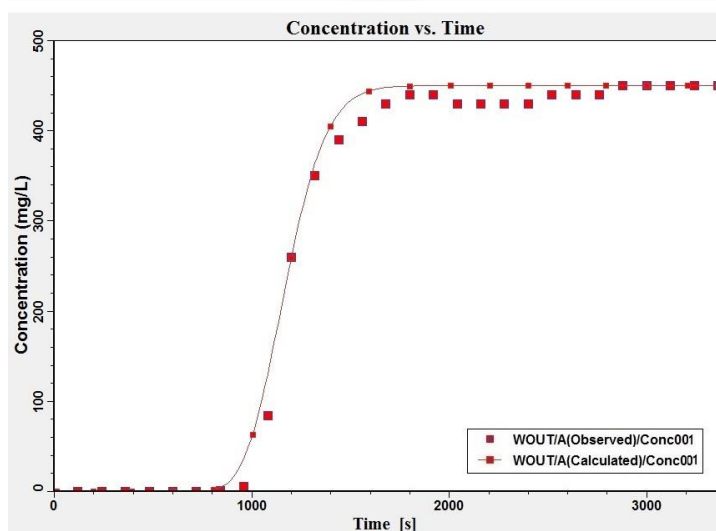
(ج)

شکل (۴-۱۴) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۱۰۰ میلی

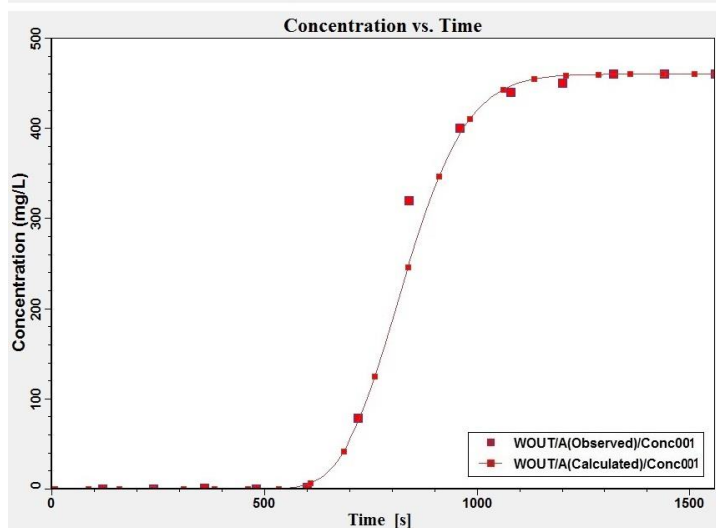
گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۴-۱۵) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۵۰۰ میلی

گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی

۴-۴-۲- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک

بعدی با بستری متشکل ماسه شکسته معدنی

در این بخش ابتدا نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در محیط متخلخل یک بعدی با بستری متشکل ماسه شکسته معدنی ارائه شده است و سپس نتایج شبیه سازی این آزمایش ها در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو ارائه شده است.

۴-۴-۲-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی با بستری

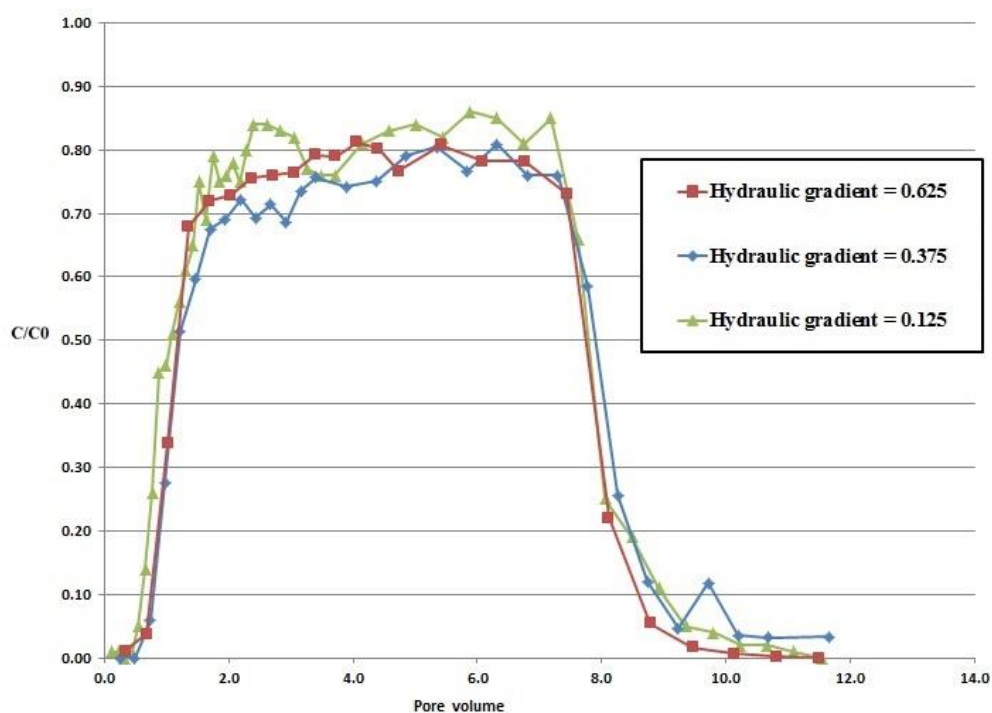
متشکل از ماسه شکسته معدنی

نمودارهای منحنی رخنه تجربی (BTC) حاصل از تزریق هر یک از مخلوط های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت های ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلیگرم بر لیتر در شیب هیدرولیکی مختلف (۰/۱۲۵، ۰/۳۷۵ و ۰/۶۲۵ سانتیمتری نسبت به قسمت فوقانی) به ستون آزمایش در شکل های (۴-۱۶ تا ۴-۱۸) ارائه شده است. در شکل (۴-۱۶) نمودارهای رخنه تجربی (BTC) برای مخلوط های نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع های تزریق متفاوت نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، در این غلظت با افزایش میزان ارتفاع تزریق جریان مخلوط نانوذرات ورودی به ستون آزمایش (که معرف سرعت جریان می باشد) نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش تغییر محسوسی نکرده است، ولیکن در دو شکل (۴-۱۷ و ۴-۱۸) با افزایش ارتفاع تزریق میزان نسبت C/C_0 در خروجی افزایش یافته است، بطوریکه برای ارتفاع تزریق ۲۵ سانتیمتر بیشترین مقدار نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش و پس از آن برای ارتفاع تزریق ۱۵ سانتیمتر و در نهایت کمترین مقدار نسبت C/C_0 در خروجی ستون آزمایش برای ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتر مشاهده شده است. برای تحلیل این واقعه می توان بیان نمود از آنجای قدرت جذب ذرات ماسه شکسته معدنی نسبت به گوی شیشه ای به کار گرفته بالاتر است، در آزمایش با مخلوط نانوذرات با غلظت کم بیشتر نانوذرات محتوی مخلوط در هنگام برخورد با ذرات ماسه بستر

محیط متخلخل جذب شده اند. برای تحلیل این واقعه باید به اعمال توامان سه اثر غلظت مخلوط نانوذرات عبوری، سرعت جریان عبوری بر روی اندازه انباشته شکل گرفته (ذرات توده ی شده از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در مخلوط) و نیروی چسبندگی ذرات بستر محیط متخلخل توجه نمود. در اینجا نیز برای تحلیل اثرات توامان این عوامل از مدل مفهومی انباشت و بازداشت ارائه شده توسط Phenrat و همکاران (Phenrat و همکاران، ۲۰۰۹a) استفاده شده است. همانطور که می دانیم اندازه انباشته های پایدار (ذرات توده ی شکل گرفته از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در مخلوط نانوذرات) با افزایش غلظت مخلوط نانوذرات به سبب افزایش برخورد بین آنها افزایش می یابد. لذا مبتنی بر مدل مفهومی Phenrat و همکاران اندازه ی انباشته های بزرگتر، قابلیت چسبیدن بالاتری به سطح ذرات بستر محیط متخلخل را حاصل می نماید، زیرا اثر نیروی درگ (Drag) ناشی از سرعت جریان سیال (که باعث جدا شدگی نانوذرات از سطح ذرات بستر محیط متخلخل می شود) از نیروی چسبندگی^{۲۱۶} کمتر است. به بیان دیگر این نیروی چسبندگی، وقتی که اندازه ی انباشته ها/نانوذرات افزایش یابد، قدرت چسبیدن ذرات را بیشتر می کند. از این رو میزان غلظت نسبی C/C_0 در خروجی با افزایش غلظت مخلوط نانوذرات کاهش یافته است. اثر طرفی دیگر افزایش سرعت مخلوط عبوری باعث سرعت برخورد بالاتر شده و این نیروی برش سیال که سبب انباشته زدایی نانوذرات می شود را افزایش می دهد. از طرفی دیگر اندازه ی دانه های انباشته متراکم پایدار تشکیل یافته در مخلوط با سرعت جریان عبوری بیشتر نسبت به دانه های انباشته شکل گرفته در جریان مخلوط با سرعت عبوری کمتر کوچکتر هستند، لذا تمامی این عوامل سبب می شود انباشته های با اندازه ی کوچکتر در یک چاه (انرژی) مینیمم ثانویه ی کم عمق تر بازداشت می شوند و با سادگی بیشتری نسبت به انباشته های بزرگتر تحت اثر نیروی برش سیال انباشته زدایی گردند. بطور کلی سرعت تزریق بالاتر نیز منجر به نیروی درگ بالاتر می شود که این باعث افزایش بیشتر جدایی انباشته های بازداشت شده می گردد. برای بیان کم بودن تغییرات میزان غلظت نسبی C/C_0 در خروجی

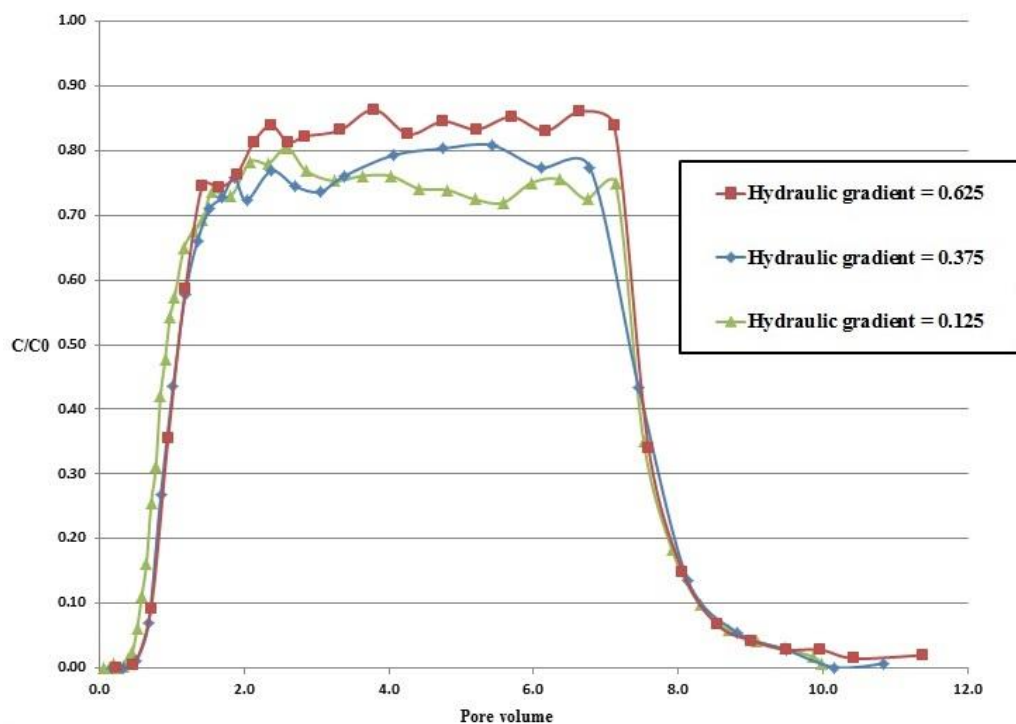
در اثر تغییرات سرعت جریان ورودی در آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر می توان به اثرات چسبندگی بیشتر ذرات ماسه بستر محیط متخلخل نسبت به گوی شیشه ای اشاره نمود، بطوری که بیشتر نانوذرات محتوی در مخلوط جذب سطح ماسه بستر شده و هنوز سیستم در شرایط نزدیک به تعادل قرار دارد و نانوذرات بیشتر به محیط وارد نشده است تا از شرایط جذب تعادلی خارج گردد.

یک اثر دیگر سرعت، تاثیر آن بر روی زمان توقف نانوذرات در محیط متخلخل می باشد. در سرعت تزریق بالا، زمان ماند در ستون کم است، لذا باعث زمان محدود برای انباشت و چسبیدن نانوذرات به ذرات بستر محیط متخلخل می گردد. بنابراین بالارفتن نسبت C/C_0 در سرعت تزریق بالاتر نیز می تواند ناشی از زمان ناکافی برای چسبیدن به سطح ذرات بستر محیط متخلخل یک بعدی) باشد.

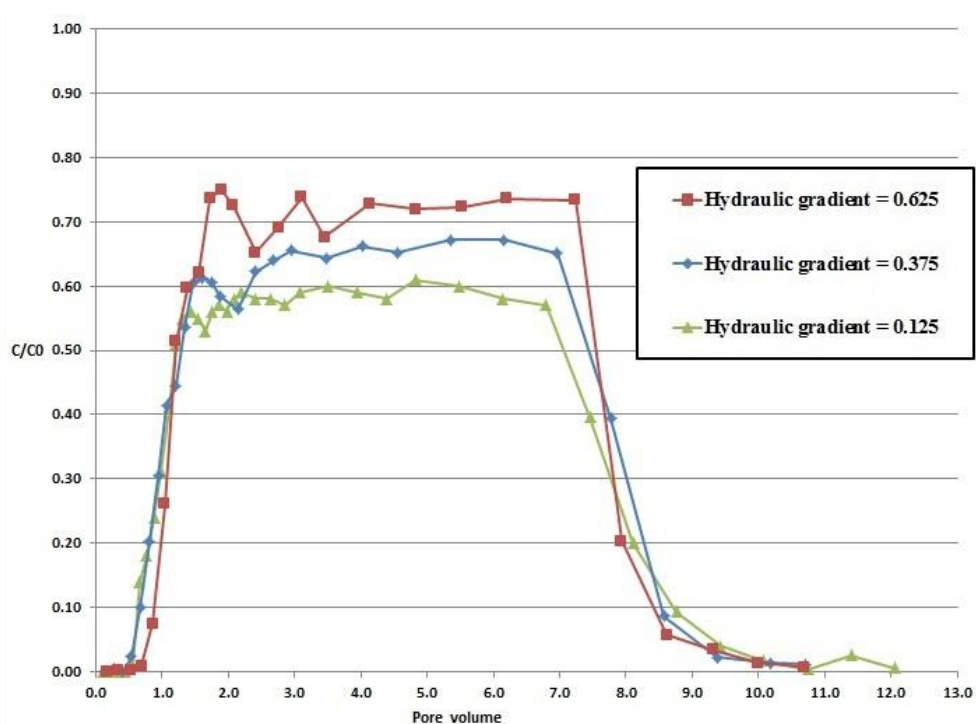


شکل (۴-۱۶) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت

۱۰۰ میلی گرم بر لیتر



شکل (۴-۱۷) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر



شکل (۴-۱۸) نمودارهای BTC حاصل از تزریق مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر

۴-۲-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در نرم افزار شبیه ساز ویتروال مادفلو

همانطور که در فصل قبل بیان گردید در این قسمت پژوهش برای بدست آوردن ضرایب پراکندگی طولی و چسبندگی از روش واسنجی به کمک روش تحلیل حساسیت استفاده شده است. مقدار مربعات خطا برای محاسبه ضریب پراکندگی طولی برای هر یک از آزمایش ها توسط محلول ردیاب محاسبه شده است و نتایج محاسبات به تفصیل تنها برای آزمایش مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتر در جداول (۴-۵ و ۴-۶) ارائه شده است و برای سایر آزمایشات تنها نتیجه نهایی محاسبات (مقدار مجموع مربعات خطا) در جدول (۴-۷) ارائه شده است (شایان ذکر است که برای رعایت اختصار تنها به ذکر نتایج نهایی محاسبات اکتفا شده است). با توجه به داده های این جدول بهترین عدد برای ضریب پراکندگی طولی برای هر آزمایش مشخص گردید. حال با داشتن مقدار ضریب پراکندگی طولی مناسب دو مرتبه با استفاده از واسنجی به کمک روش تحلیل حساسیت با استفاده از نتایج انتقال مخلوط نانوذرات با غلظت های مختلف و همچنین در ارتفاع تزریق مختلف مقدار ضریب چسبندگی محاسبه گردید. در این بخش نیز نتایج محاسبات به تفصیل تنها برای آزمایش مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتر در جداول (۴-۸ و ۴-۹) ارائه شده است و برای سایر آزمایشات تنها نتیجه نهایی محاسبات (مقدار مجموع مربعات خطا) در جدول (۴-۱۰) ارائه شده است. حال با وارد نمودن پارامترهای متناسب با شرایط انجام هر آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل یک بعدی در محیط نرم افزار شبیه ساز گرافیکی ویتروال مادفلو شرایط برای اجرای برنامه فراهم گردیده است. با اجرای نرم افزار شبیه ساز ویتروال مادفلو و با گرفتن خروجی (تغییر مقدار غلظت در طول زمان در محل چاه مشاهداتی)، منحنی رخنه محاسباتی برای هر آزمایش رسم گردید. در شکل های (۴-۱۹ تا ۴-۲۱) منحنی رخنه محاسباتی و تجربی در محل چاه مشاهداتی برای تمامی آزمایش ها ارائه شده است. در این جا نیز به طور مشابه قبل از مقایسه منحنی های رخنه تجربی و محاسباتی ارائه شده می توان نتیجه گرفت مدل MT3DMS موجود در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویتروال مادفلو، توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات مبتنی بر

تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلوئیدها (CFT) را دارد. این روش توانمندی بسیار خوبی در پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در محیط های متخلخل ماسه شکستنی معدنی را دارد. این نرم افزار قادر به پیش بینی روند تغییرات غلظت در خروجی و سرنوشت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید است.

جدول (۴-۵) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰

میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری

Head=5 cm											
ضریب تحلیل حساسیت		k=0.5		k=0.75		k=1		k=1.5		k=2	
منحنی رخنه تجربی		منحنی رخنه محاسباتی مبتنی بر ضریب پراکندگی طولی مختلف									
BTC		α=	2.50E-02	α=	3.75E-02	α=	5.00E-02	α=	7.50E-02	α=	1.00E-01
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C1	Time (s)	C/C2	Time (s)	C/C3	Time (s)	C/C4	Time (s)	C/C5
30	1.000	30	0.000	30	0.000	30	0.000	30	0.002	30	0.011
60	1.000	60	0.000	60	0.006	60	0.034	60	0.221	60	0.606
90	0.000	90	0.050	90	0.312	90	0.841	90	2.413	90	4.233
120	1.000	120	0.481	120	1.694	120	3.304	120	6.689	120	9.725
150	5.000	150	2.469	150	5.480	150	8.405	150	13.288	150	16.991
180	14.000	180	8.165	180	13.102	180	16.945	180	22.432	180	26.142
210	26.000	210	18.107	210	23.476	210	27.171	210	32.063	210	35.185
240	45.000	240	27.908	240	32.481	240	35.494	240	39.409	240	41.871
270	46.000	270	38.184	270	41.375	270	43.445	270	46.210	270	47.970
300	51.000	300	49.464	300	50.710	300	51.674	300	53.147	300	54.156
330	56.000	330	58.858	330	58.574	330	58.622	330	59.032	330	59.422
360	61.000	360	64.918	360	63.765	360	63.269	360	63.016	360	63.016
390	65.000	390	69.669	390	68.014	390	67.155	390	66.428	390	66.127
420	75.000	420	73.783	420	71.899	420	70.805	420	69.719	420	69.172
450	69.000	450	76.638	450	74.808	450	73.646	450	72.388	450	71.692
480	79.000	480	78.258	480	76.587	480	75.450	480	74.144	480	73.382
510	75.000	510	79.418	510	77.964	510	76.902	510	75.612	510	74.831
540	76.000	540	80.348	540	79.167	540	78.226	540	76.998	540	76.235
570	78.000	570	80.952	570	80.032	570	79.230	570	78.113	570	77.390
600	75.000	600	81.276	600	80.546	600	79.855	600	78.839	600	78.161
630	80.000	630	81.502	630	80.936	630	80.352	630	79.446	630	78.821
660	84.000	660	81.676	660	81.269	660	80.800	660	80.016	660	79.460
720	84.000	720	81.843	720	81.645	720	81.344	720	80.766	720	80.335
780	83.000	780	81.912	780	81.837	780	81.656	780	81.244	780	80.924
840	82.000	840	81.941	840	81.936	840	81.834	840	81.548	840	81.321
900	77.000	900	81.952	900	81.986	900	81.936	900	81.742	900	81.588
960	76.000	960	81.957	960	82.012	960	81.994	960	81.866	960	81.768
1020	76.000	1020	81.958	1020	82.025	1020	82.027	1020	81.944	1020	81.889
1140	81.000	1140	81.959	1140	82.034	1140	82.056	1140	82.027	1140	82.026
1260	83.000	1260	81.959	1260	82.037	1260	82.066	1260	82.060	1260	82.088
1380	84.000	1380	81.959	1380	82.038	1380	82.069	1380	82.074	1380	82.116
1500	82.000	1500	81.961	1500	82.039	1500	82.070	1500	82.081	1500	82.130
1620	86.000	1620	81.962	1620	82.039	1620	82.070	1620	82.083	1620	82.135
1740	85.000	1740	81.961	1740	82.039	1740	82.070	1740	82.084	1740	82.136
1860	81.000	1860	81.961	1860	82.038	1860	82.070	1860	82.084	1860	82.137
1980	85.000	1980	81.959	1980	82.037	1980	82.070	1980	82.084	1980	82.137

جدول (۴-۶) محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای

آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری

مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری				
$\alpha = 0.025$	$\alpha = 0.0375$	$\alpha = 0.05$	$\alpha = 0.075$	$\alpha = 0.1$
۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۰/۹۹۶	۰/۹۷۹
۰/۹۹۹	۰/۹۸۸	۰/۹۳۳	۰/۶۰۷	۰/۱۵۵
۰/۰۰۲	۰/۰۹۸	۰/۷۰۷	۵/۸۲۱	۱۷/۹۱۷
۰/۲۷۰	۰/۴۸۲	۵/۳۰۷	۳۲/۳۶۸	۷۶/۱۲۸
۶/۴۰۶	۰/۲۳۰	۱۱/۵۹۴	۶۸/۶۸۸	۱۴۳/۷۷۸
۳۴/۰۴۳	۰/۸۰۶	۸/۶۷۱	۷۱/۰۹۴	۱۴۷/۴۱۸
۶۲/۳۰۷	۶/۳۷۰	۱/۳۷۱	۳۶/۷۶۱	۸۴/۳۶۲
۲۹۲/۱۴۰	۱۵۶/۷۱۵	۹۰/۳۶۶	۳۱/۲۶۰	۹/۷۹۳
۶۱/۰۹۱	۲۱/۳۹۲	۶/۵۲۶	۰/۰۴۴	۳/۸۷۹
۲/۳۶۰	۰/۰۸۴	۰/۴۵۴	۴/۶۰۹	۹/۹۶۳
۸/۱۷۰	۶/۶۲۵	۶/۸۷۶	۹/۱۹۰	۱۱/۷۰۷
۱۱/۳۵۱	۷/۶۴۶	۵/۱۴۸	۴/۰۶۳	۴/۰۶۳
۲۱/۷۹۸	۹/۰۸۶	۴/۶۳۴	۲/۰۴۰	۱/۲۷۱
۱/۴۸۲	۹/۶۱۸	۱۷/۵۹۸	۲۷/۸۸۹	۳۳/۶۹۶
۵۸/۳۳۳	۳۳/۷۲۷	۲۱/۵۸۶	۱۱/۴۸۱	۷/۲۴۸
۰/۵۵۱	۵/۸۲۴	۱۲/۶۰۴	۲۳/۵۸۲	۳۱/۵۶۲
۱۹/۵۱۸	۸/۷۸۳	۳/۶۱۸	۰/۳۷۴	۰/۰۲۹
۱۸/۹۰۳	۱۰/۰۲۷	۴/۹۵۶	۰/۹۹۶	۰/۰۵۵
۸/۷۱۴	۴/۱۲۸	۱/۵۱۲	۰/۰۱۳	۰/۳۷۲
۳۹/۳۹۳	۳۰/۷۵۴	۲۳/۵۷۳	۱۴/۷۳۴	۹/۹۹۲
۲/۲۵۷	۰/۸۷۵	۰/۱۲۴	۰/۳۰۷	۱/۳۸۹
۵/۴۰۳	۷/۴۵۶	۱۰/۲۳۹	۱۵/۸۷۲	۲۰/۶۱۵
۴/۶۵۲	۵/۵۴۸	۷/۰۵۳	۱۰/۴۵۷	۱۳/۴۳۴
۱/۱۸۳	۱/۳۵۲	۱/۸۰۶	۳/۰۸۴	۴/۳۰۹
۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۲۷	۰/۲۰۴	۰/۴۶۱
۲۴/۵۲۱	۲۴/۸۶۱	۲۴/۳۶۴	۲۲/۴۸۸	۲۱/۰۵۱
۲۵/۴۸۰	۳۶/۱۴۱	۳۵/۹۲۷	۳۴/۴۰۶	۳۳/۲۷۱
۳۵/۵۰۱	۳۶/۲۹۶	۳۶/۳۲۲	۳۵/۳۳۶	۳۴/۶۸۴
۰/۹۲۰	۱/۰۷۰	۱/۱۱۶	۱/۰۵۴	۱/۰۵۲
۱/۰۸۳	۰/۹۲۸	۰/۸۷۳	۰/۸۸۴	۰/۸۳۲
۴/۱۶۴	۳/۸۵۱	۳/۷۳۰	۳/۷۱۱	۳/۵۵۰
۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۱۷
۱۶/۳۰۹	۱۵/۶۹۲	۱۵/۴۴۵	۱۵/۳۴۰	۱۴/۹۳۹
۹/۲۳۴	۸/۷۷۰	۸/۵۸۵	۸/۵۰۵	۸/۲۰۰
۰/۹۲۴	۱/۰۷۸	۱/۱۴۵	۱/۱۷۴	۱/۲۹۳
۹/۲۴۶	۸/۷۷۷	۸/۵۸	۸/۵۰۴	۸/۱۹۹
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
۸۰۳/۷۱۵	۴۶۷/۰۸۳	۳۸۴/۳۹۰	۵۰۷/۹۴۵	۷۶۱/۹۳۶

جدول (۷-۴) مقدار مربعات خطا محاسبه شده برای هر یک از آزمایش ها برای تعیین ضرایب پراکندگی طولی

مقدار مربعات خطا محاسبه شده برای هر آزمایش محلول ردیاب								
شماره آزمایش	غلظت مخلوط نانوذرات عبوری	ارتفاع تزریق	حدس اولیه ضریب پراکندگی طولی	ضریب تحلیل حساسیت				
				k=۰/۵۰	k=۰/۷۵	k=۱/۰۰	k=۱/۵۰	k=۲/۰۰
۱	۱۰۰	۵	۰/۰۵۰	۸۰۳/۷۱۵	۴۶۷/۰۸۳	۳۸۴/۳۹۰	۵۰۷/۹۴۵	۷۶۱/۹۳۶
۲	۱۰۰	۱۵	۰/۰۲۰	۸۴۱/۷۹۵	۴۸۱/۱۸۵	۳۰۱/۸۴۱	۴۸۱/۶۸۲	۸۰۱/۹۶۸
۳	۱۰۰	۲۵	۰/۰۱۰	۹۰۱/۶۶۵	۴۶۵/۲۳۵	۳۷۶/۳۵۶	۴۹۵/۶۵۸	۷۸۲/۸۵۳
۴	۳۰۰	۵	۰/۰۲۰	۸۷۵/۳۶۲	۴۹۵/۳۶۵	۳۸۵/۸۵۴	۴۸۵/۶۵۸	۸۱۳/۶۳۵
۵	۳۰۰	۱۵	۰/۰۲۰	۹۶۱/۹۴۵	۵۰۱/۹۶۳	۳۰۲/۳۵۹	۴۹۲/۳۵۱	۸۴۱/۴۳۱
۶	۳۰۰	۲۵	۰/۰۲۰	۸۴۵/۴۶۲	۴۹۱/۳۶۴	۳۴۵/۴۱۲	۵۱۶/۳۲۵	۸۱۳/۵۳۱
۷	۵۰۰	۵	۰/۰۱۰	۷۸۹/۴۲۳	۴۰۵/۲۶۵	۳۱۲/۶۴۵	۴۶۵/۵۳۵	۷۶۲/۷۴۶
۸	۵۰۰	۱۵	۰/۰۲۵	۸۱۱/۶۳۲	۴۵۲/۶۹۵	۳۶۴/۶۴۵	۵۱۲/۳۶۵	۷۹۵/۶۳۲
۹	۵۰۰	۲۵	۰/۰۱۰	۷۸۵/۶۴۵	۴۱۱/۷۴۵	۲۹۱/۴۸۳	۴۹۸/۵۶۳	۶۸۵/۶۴۱

جدول (۴-۸) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰

میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری

Head=5 cm											
ضریب تحلیل حساسیت		k=0.8		k=0.9		k=1		k=1.1		k=1.2	
منحنی رخنه تجربی		داده های منحنی رخنه محاسباتی مختلف مبتنی بر ضریب چسبندگی متفاوت									
BTC		B=	1.36E-04	B=	1.53E-04	B=	1.70E-04	B=	1.87E-04	B=	2.04E-04
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C0
30	1.000	30	0.000	30	0.000	30	0.000	30	0.000	30	0.000
60	1.000	60	0.034	60	0.034	60	0.034	60	0.034	60	0.033
90	0.000	90	0.651	90	0.647	90	0.841	90	0.639	90	0.635
120	1.000	120	3.345	120	3.321	120	3.304	120	3.273	120	3.249
150	5.000	150	9.054	150	8.976	150	8.405	150	8.823	150	8.747
180	14.000	180	17.268	180	17.098	180	16.945	180	16.764	180	16.599
210	26.000	210	26.753	210	26.459	210	27.171	210	25.881	210	25.597
240	45.000	240	36.350	240	35.911	240	35.494	240	35.051	240	34.629
270	46.000	270	45.277	270	44.687	270	43.445	270	43.530	270	42.964
300	51.000	300	53.129	300	52.390	300	51.674	300	50.944	300	50.238
330	56.000	330	59.776	330	58.899	330	58.622	330	57.182	330	56.346
360	61.000	360	65.252	360	64.249	360	63.269	360	62.290	360	61.337
390	65.000	390	69.675	390	68.562	390	67.155	390	66.391	390	65.336
420	75.000	420	73.196	420	71.988	420	70.805	420	69.635	420	68.493
450	69.000	450	75.968	450	74.680	450	73.646	450	72.174	450	70.959
480	79.000	480	78.132	480	76.778	480	75.450	480	74.145	480	72.868
510	75.000	510	79.811	510	78.402	510	76.902	510	75.664	510	74.337
540	76.000	540	81.107	540	79.652	540	78.226	540	76.829	540	75.462
570	78.000	570	82.103	570	80.612	570	79.230	570	77.719	570	76.320
600	75.000	600	82.867	600	81.346	600	79.855	600	78.398	600	76.972
630	80.000	630	83.450	630	81.906	630	80.352	630	78.913	630	77.466
660	84.000	660	83.896	660	82.332	660	80.800	660	79.304	660	77.841
720	84.000	720	84.494	720	82.903	720	81.344	720	79.824	720	78.337
780	83.000	780	84.839	780	83.231	780	81.656	780	80.121	780	78.619
840	82.000	840	85.038	840	83.420	840	81.834	840	80.289	840	78.779
900	77.000	900	85.152	900	83.527	900	81.936	900	80.385	900	78.869
960	76.000	960	85.218	960	83.589	960	81.994	960	80.439	960	78.920
1020	76.000	1020	85.255	1020	83.624	1020	82.027	1020	80.470	1020	78.949
1140	81.000	1140	85.289	1140	83.655	1140	82.056	1140	80.497	1140	78.974
1260	83.000	1260	85.300	1260	83.665	1260	82.066	1260	80.506	1260	78.982
1380	84.000	1380	85.303	1380	83.669	1380	82.069	1380	80.508	1380	78.985
1500	82.000	1500	85.304	1500	83.670	1500	82.070	1500	80.509	1500	78.985
1620	86.000	1620	85.305	1620	83.670	1620	82.070	1620	80.509	1620	78.985
1740	85.000	1740	85.305	1740	83.670	1740	82.070	1740	80.509	1740	78.986
1860	81.000	1860	85.305	1860	83.670	1860	82.070	1860	80.509	1860	78.986
1980	85.000	1980	85.305	1980	83.670	1980	82.070	1980	80.510	1980	78.986

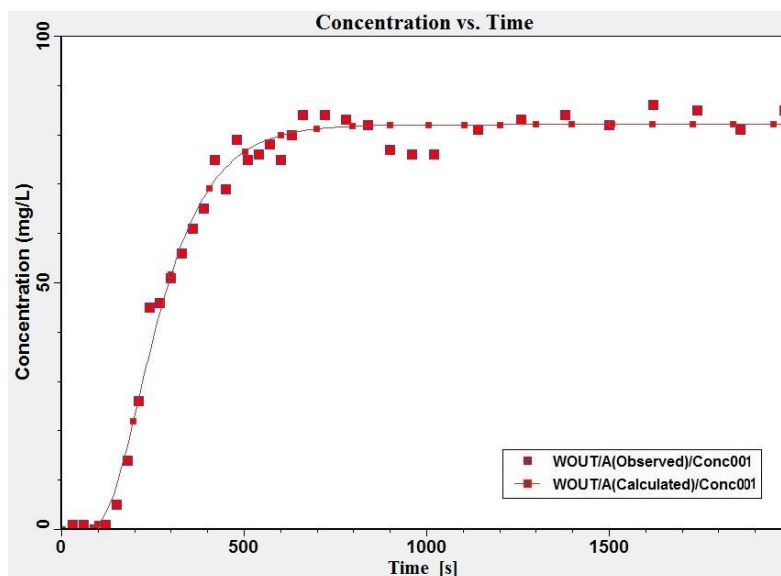
جدول (۴-۹) محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت

برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در ارتفاع تزریق ۵ سانتیمتری

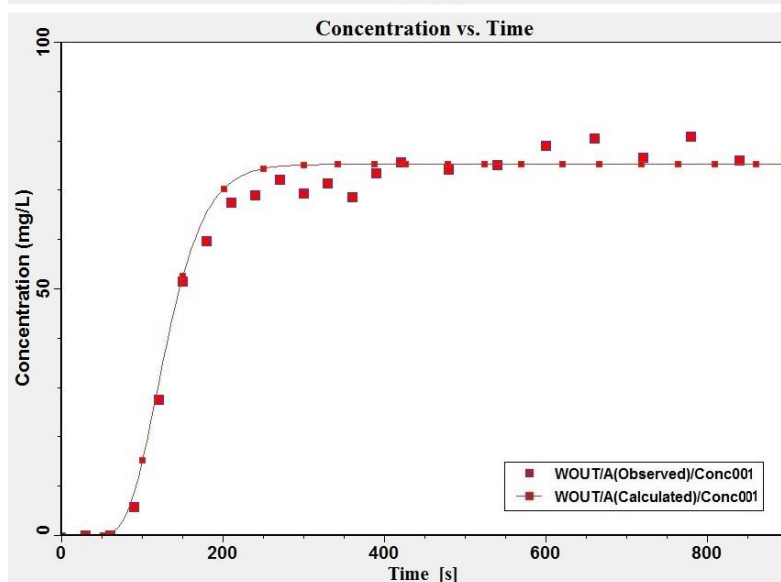
مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری				
$\beta = 1.36E-4$	$\beta = 1.53E-5$	$\beta = 1.70E-6$	$\beta = 1.87E-7$	$\beta = 2.04E-8$
۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰
۰/۹۳۳	۰/۹۳۳	۰/۹۳۳	۰/۹۳۴	۰/۹۳۴
۰/۴۲۳	۰/۴۱۸	۰/۷۰۷	۰/۴۰۹	۰/۴۰۴
۵/۵۰۰	۵/۳۸۶	۵/۳۰۷	۵/۱۶۵	۵/۰۵۷
۱۶/۴۳۶	۱۵/۸۱۱	۱۱/۵۹۴	۱۴/۶۱۴	۱۴/۰۴۱
۱۰/۶۷۹	۹/۵۹۹	۸/۶۷۱	۷/۶۳۸	۶/۷۵۶
۰/۵۶۷	۰/۲۱۱	۱/۳۷۱	۰/۰۱۴	۰/۱۶۳
۷۴/۸۲۹	۸۲/۶۰۳	۹۰/۳۶۶	۹۸/۹۸۹	۱۰۷/۵۵۸
۰/۵۲۳	۱/۷۲۵	۶/۵۲۶	۶/۱۰۱	۹/۲۱۵
۴/۵۳۳	۱/۹۳۳	۰/۴۵۴	۰/۰۰۳	۰/۵۸۱
۱۴/۲۶۱	۸/۴۰۱	۶/۸۷۶	۱/۳۹۸	۰/۱۲۰
۱۸/۰۸۳	۱۰/۵۵۶	۵/۱۴۸	۱/۶۶۵	۰/۱۱۳
۲۱/۸۵۹	۱۲/۶۸۷	۴/۶۴۳	۱/۹۳۵	۰/۱۱۳
۳/۲۵۴	۹/۰۷۲	۱۷/۵۹۸	۲۸/۷۷۹	۴۲/۳۴۴
۴۸/۵۵۴	۳۲/۲۶۵	۲۱/۵۸۶	۱۰/۰۷۶	۳/۸۳۶
۰/۷۵۳	۴/۹۳۹	۱۲/۶۰۴	۲۳/۵۷۶	۳۷/۶۰۳
۲۳/۱۴۷	۱۱/۵۷۱	۳/۶۱۸	۰/۴۴۰	۰/۴۳۹
۲۶/۰۸۱	۱۳/۳۳۹	۴/۹۵۶	۰/۶۸۷	۰/۲۸۹
۱۶/۸۳۶	۶/۸۲۳	۱/۵۱۲	۰/۰۷۹	۲/۸۲۳
۶۱/۸۸۳	۴۰/۲۷۲	۲۳/۵۷۳	۱۱/۵۴۳	۳/۸۸۸
۱۱/۹۰۵	۳/۶۳۳	۰/۱۲۴	۱/۱۸۲	۶/۴۱۹
۰/۰۱۱	۲/۷۸۱	۱۰/۲۳۹	۲۲/۰۵۴	۳۷/۹۳۸
۰/۲۴۴	۱/۲۰۳	۷/۰۵۳	۱۷/۴۳۸	۳۲/۰۶۶
۳/۳۸۲	۰/۰۵۴	۱/۸۰۶	۸/۲۹۱	۱۹/۱۹۱
۹/۲۲۷	۲/۰۱۵	۰/۰۲۷	۲/۹۲۶	۱۰/۳۷۵
۶۶/۴۵۲	۴۲/۶۰۴	۲۴/۳۶۴	۱۱/۴۵۹	۳/۴۹۵
۸۴/۹۶۲	۵۷/۵۹۰	۳۵/۹۲۷	۱۹/۷۰۸	۸/۵۲۹
۸۵/۶۵۷	۵۸/۱۲۷	۳۶/۳۲۲	۱۹/۹۸۳	۸/۶۹۸
۱۸/۳۹۳	۷/۰۵۱	۱/۱۱۶	۰/۲۵۳	۴/۱۰۳
۵/۲۸۹	۰/۴۴۳	۰/۸۷۳	۶/۲۲۱	۱۶/۱۴۲
۱/۶۹۸	۰/۱۱۰	۳/۷۳۰	۱۲/۱۹۲	۲۵/۱۵۴
۱۰/۹۱۸	۲/۷۸۷	۰/۰۰۵	۲/۲۲۳	۹/۰۸۸
۰/۴۸۴	۵/۴۳۰	۱۵/۴۴۵	۳۰/۱۴۸	۴۹/۲۰۵
۰/۰۹۳	۱/۷۶۹	۸/۵۸۵	۲۰/۱۶۵	۳۶/۱۷۴
۱۸/۵۳۱	۷/۱۲۹	۱/۱۴۵	۰/۲۴۱	۴/۰۵۸
۰/۰۹۳	۱/۷۶۹	۸/۵۸۷	۲۰/۱۶۵	۳۶/۱۷۳
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
۶۶۷/۴۷۶	۴۶۴/۰۳۶	۳۸۴/۳۹۰	۴۰۹/۶۹۲	۵۴۴/۰۸۳

جدول (۴-۱۰) مقدار مربعات خطا محاسبه شده برای هریک از آزمایش ها برای ضرایب چسبندگی متفاوت

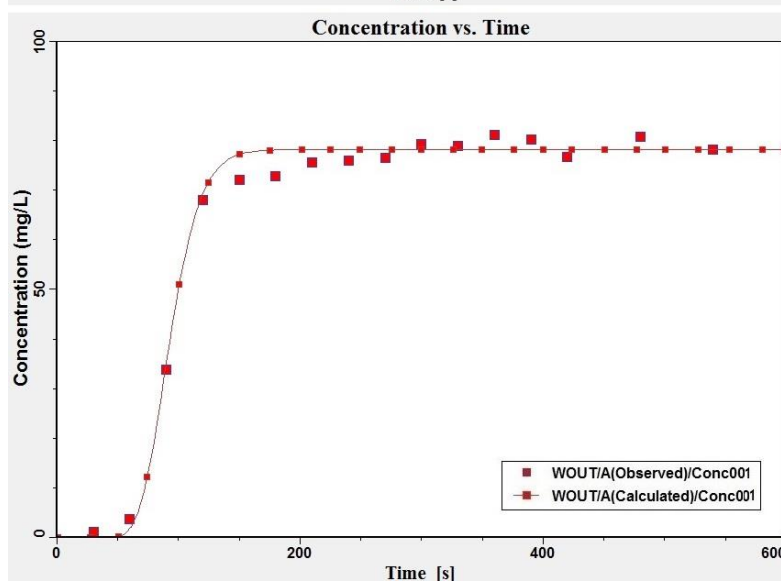
مقدار مربعات خطا محاسبه شده برای هر آزمایش محلول ردیاب								
شماره آزمایش	غلظت مخلوط نانوذرات عبوری	ارتفاع تزریق	ضریب چسبندگی $=K_{att}\epsilon\beta$ (1/s)	ضریب تحلیل حساسیت				
				$k=0/80$	$k=0/90$	$k=1/00$	$k=1/10$	$k=1/20$
۱	۱۰۰	۵	$1/70 \times 10^{-4}$	۶۶۷/۴۷۶	۴۶۴/۰۳۶	۳۸۴/۳۹۰	۴۰۹/۶۹۲	۵۴۴/۰۸۳
۲	۱۰۰	۱۵	$5/25 \times 10^{-4}$	۶۴۱/۶۹۵	۴۵۲/۹۵۴	۳۷۵/۳۵۶	۳۹۲/۴۵۲	۵۳۳/۱۵۶
۳	۱۰۰	۲۵	$6/50 \times 10^{-4}$	۶۰۱/۷۴۱	۴۳۶/۳۴۱	۳۹۵/۱۵۳	۴۱۱/۶۴۵	۵۳۲/۱۴۵
۴	۳۰۰	۵	$1/70 \times 10^{-4}$	۶۸۱/۸۴۲	۴۱۲/۶۲۴	۳۹۸/۶۴۵	۴۰۵/۴۱۶	۵۶۸/۲۶۴
۵	۳۰۰	۱۵	$3/40 \times 10^{-4}$	۷۱۱/۹۴۱	۴۸۵/۸۵۴	۳۷۹/۲۵۴	۳۸۹/۴۵۹	۵۵۲/۴۹۶
۶	۳۰۰	۲۵	$3/20 \times 10^{-4}$	۶۷۲/۱۲۴	۴۵۵/۶۴۷	۳۸۰/۶۸۴	۳۹۵/۳۶۱	۵۱۴/۴۱۹
۷	۵۰۰	۵	$3/50 \times 10^{-4}$	۶۴۵/۳۵۴	۴۳۸/۴۲۶	۳۸۵/۳۶۳	۴۱۰/۹۵۴	۵۶۲/۶۱۴
۸	۵۰۰	۱۵	$4/25 \times 10^{-4}$	۷۰۲/۶۴۱	۴۷۵/۸۶۹	۳۹۶/۱۵۶	۳۹۹/۲۶۵	۵۶۹/۷۱۲
۹	۵۰۰	۲۵	$4/10 \times 10^{-4}$	۶۳۲/۳۶۴	۴۱۲/۳۸۴	۳۸۷/۶۷۱	۳۹۶/۲۳۴	۵۸۱/۵۶۸



(الف)



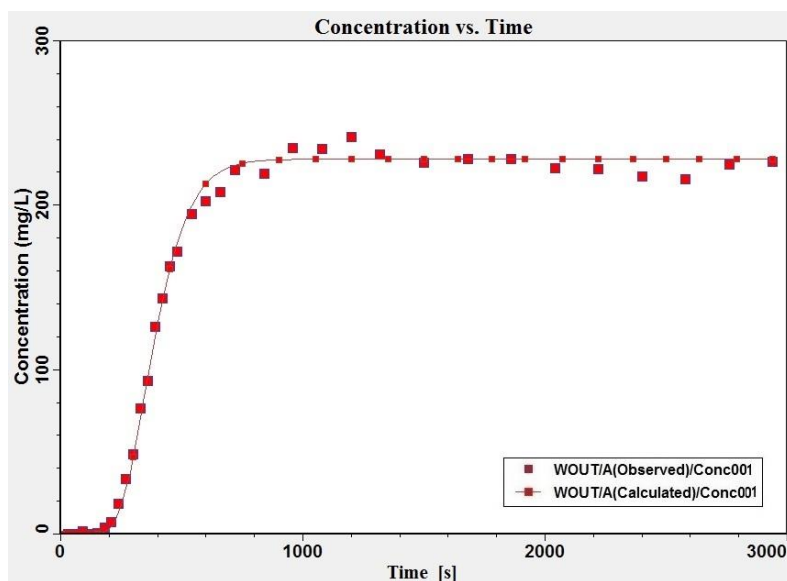
(ب)



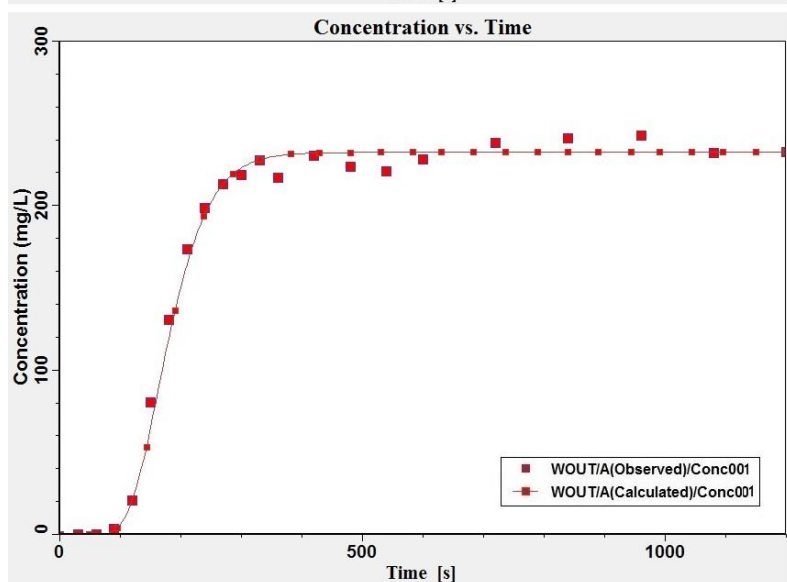
(ج)

شکل (۴-۱۹) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۱۰۰ میلی

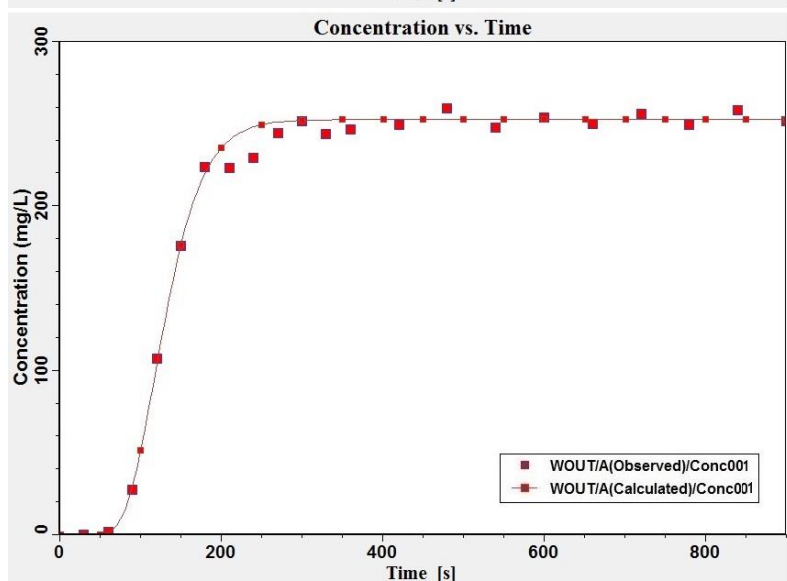
گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی



(الف)



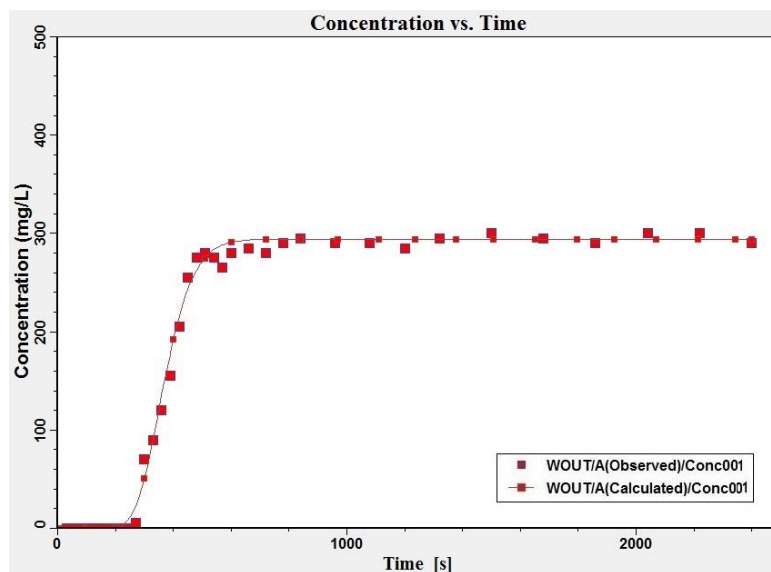
(ب)



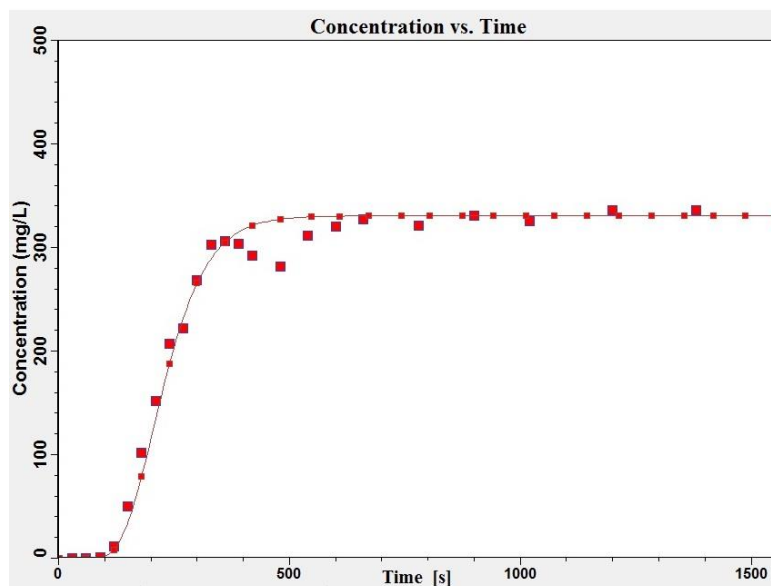
(ج)

شکل (۴-۲۰) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۳۰۰ میلی

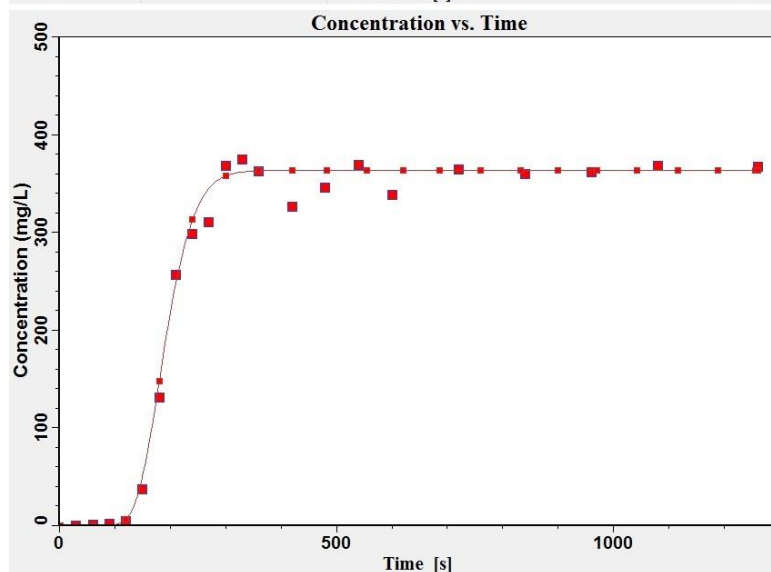
گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی



(الف)



(ب)



(ج)

شکل (۴-۲۱) خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده باغلظت ۵۰۰ میلی

گرم بر لیتر درشیب هیدرولیکی (الف) ۰/۱۲۵، (ب) ۰/۳۷۵، (ج) ۰/۶۲۵ به همراه منحنی رخنه تجربی

۴-۵- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی

از آنجای که ذرات تشکیل دهنده بستر محیط متخلخل یک بعدی از دو جنس متفاوت ذرات شیشه ای و ماسه شکسته معدنی تشکیل شده بود، نتایج آزمایشات انتقال نانوذرات در محیط دوبعدی در دو بخش ارائه شده است.

۴-۵-۱- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی

با بستری متشکل از ذرات شیشه ای

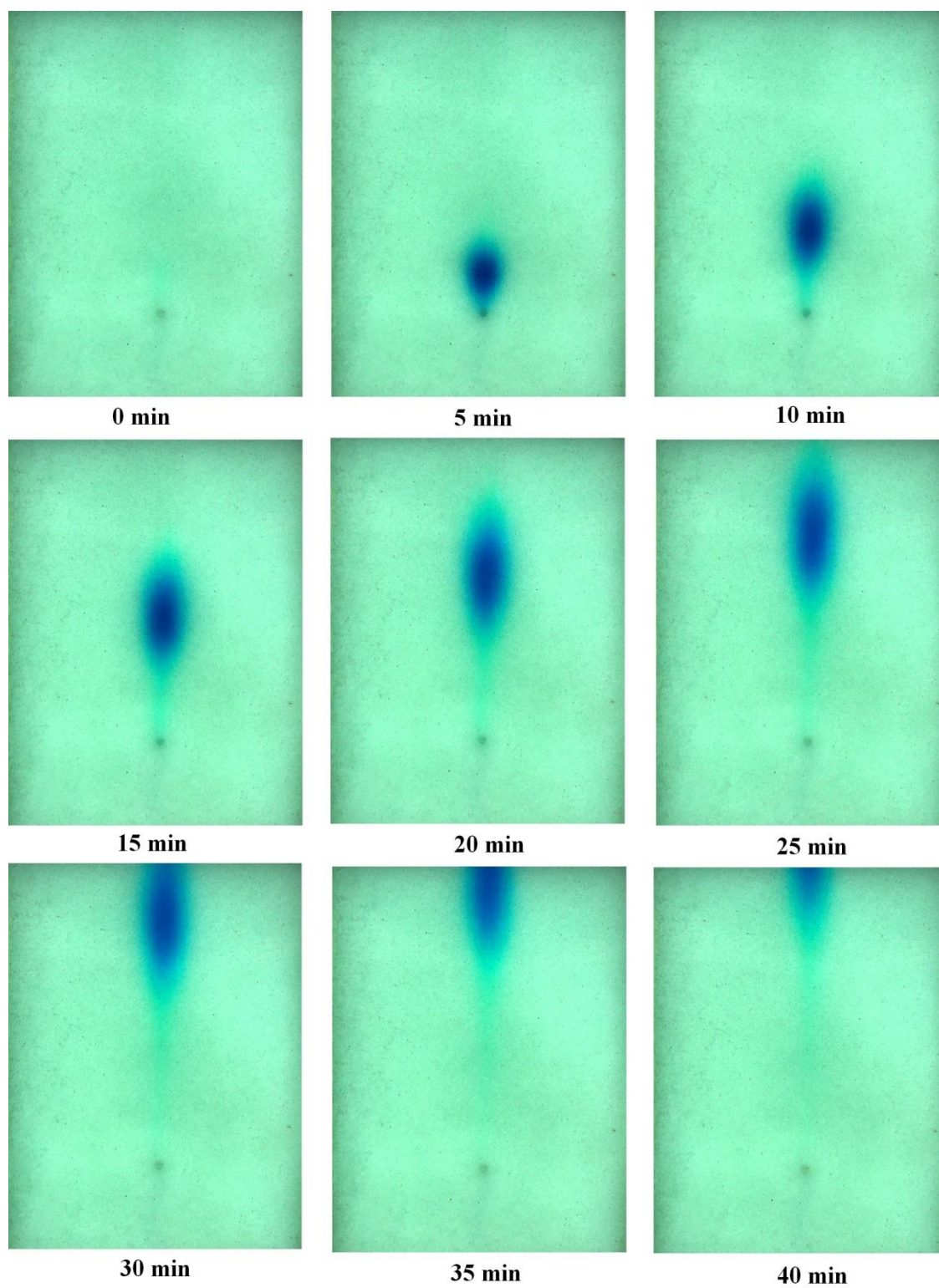
در این بخش ابتدا نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در محیط دوبعدی ارائه شده است و سپس نتایج شبیه سازی این آزمایش ها در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو ارائه شده است.

۴-۵-۱-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل

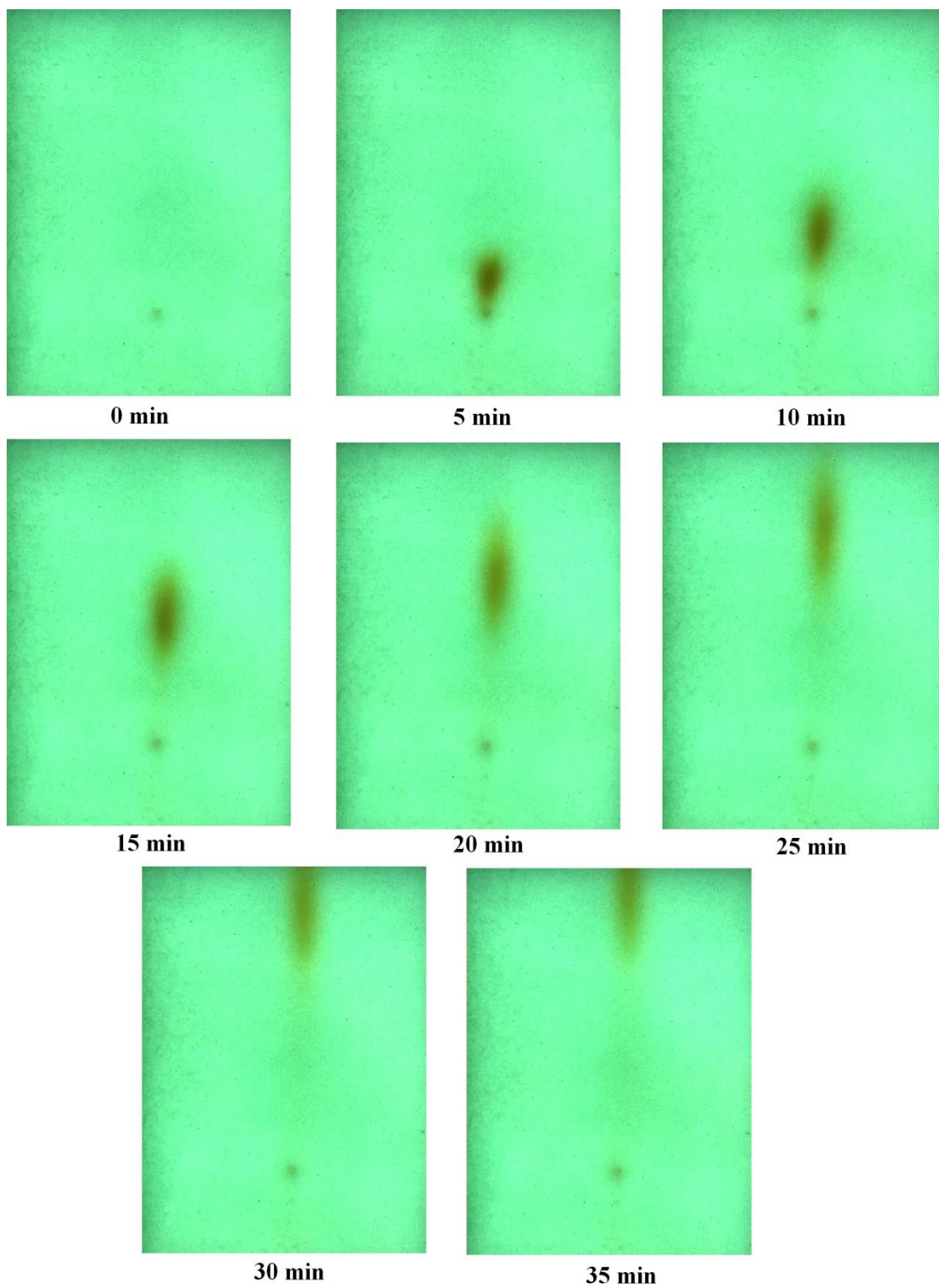
از ذرات شیشه ای

همانطور که در فصل سوم گردید در این سری از آزمایش ها برای مشخص کردن غلظت در نقاط مختلف فلوم دوبعدی از روش پردازش تصویر استفاده شده است، لذا در حین تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات از فلوم دو بعدی تحت شرایط اتاق تاریک فیلم برداری شد. در شکل (۴-۲۲) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب و در شکل (۴-۲۳) در حین تزریق مخلوط نانوذرات در طی زمان در حالت خروجی سرتاسری ارائه شده است. همچنین در دو شکل (۴-۲۴ و ۴-۲۵) به ترتیب مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات در طی زمان در حالت خروجی متمرکز ارائه شده است. برای هر یک از چهار آزمایش انجام گرفته (۱ بار تزریق محلول ردیاب و ۱ بار تزریق مخلوط نانوذرات در شرایط خروجی سرتاسری و بار دیگر در شرایط خروجی متمرکز) ابتدا معادله تصحیح غلظت محاسبه شده است. در جداول (۴-۱۱ و ۴-۱۲) مقادیر بدست آمده از تزریق محلول ردیاب (و همچنین مخلوط نانوذرات) در هر دو حالت خروجی سرتاسری و

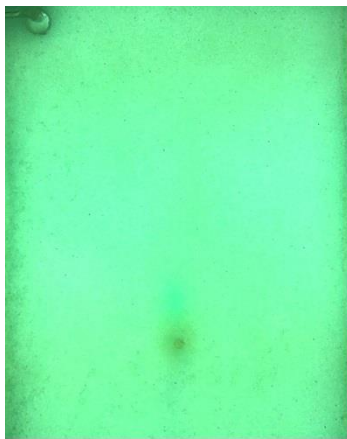
متمرکز با غلظت های کمتر و در شکل (۴-۲۶) نمودارهای آنها مبتنی بر روشی که در بخش (۳-۵-۲-۱) جهت به دست آوردن معادله تصحیح غلظت بیان شد، ارائه شده است.



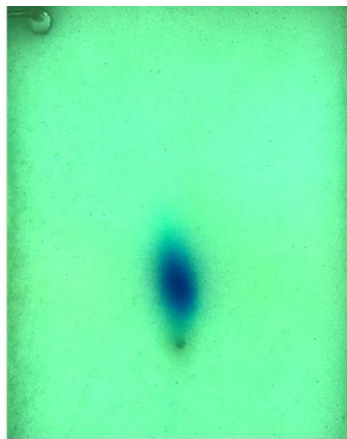
شکل (۴-۲۲) مجموعه ای از عکس ها از فلووم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در حالت خروجی سرتاسری



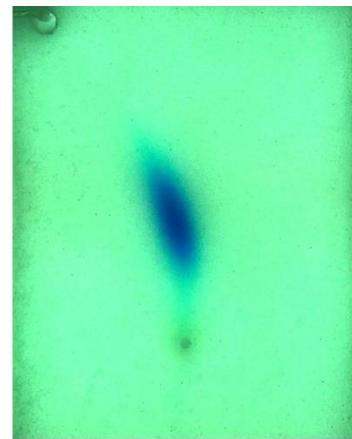
شکل (۴-۲۳) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی سرتاسری



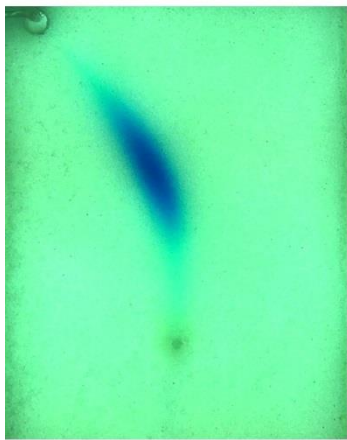
0 min



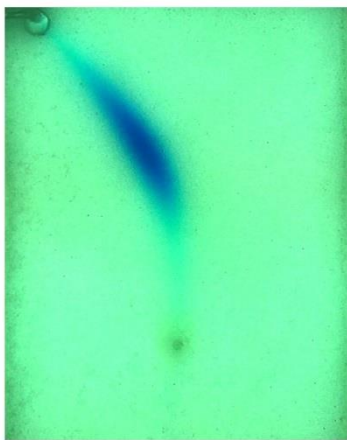
5 min



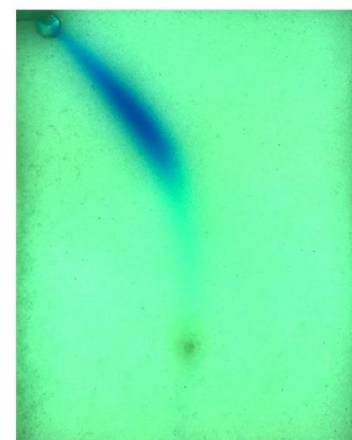
10 min



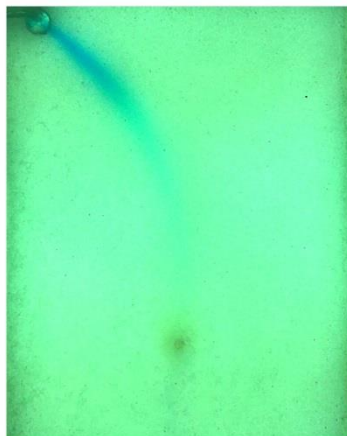
15 min



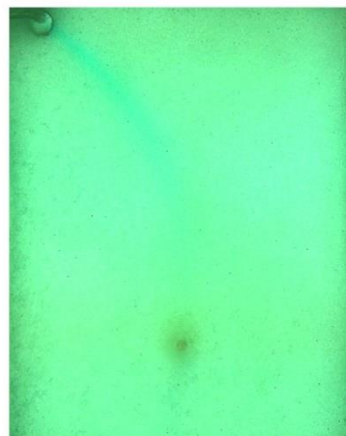
20 min



25 min

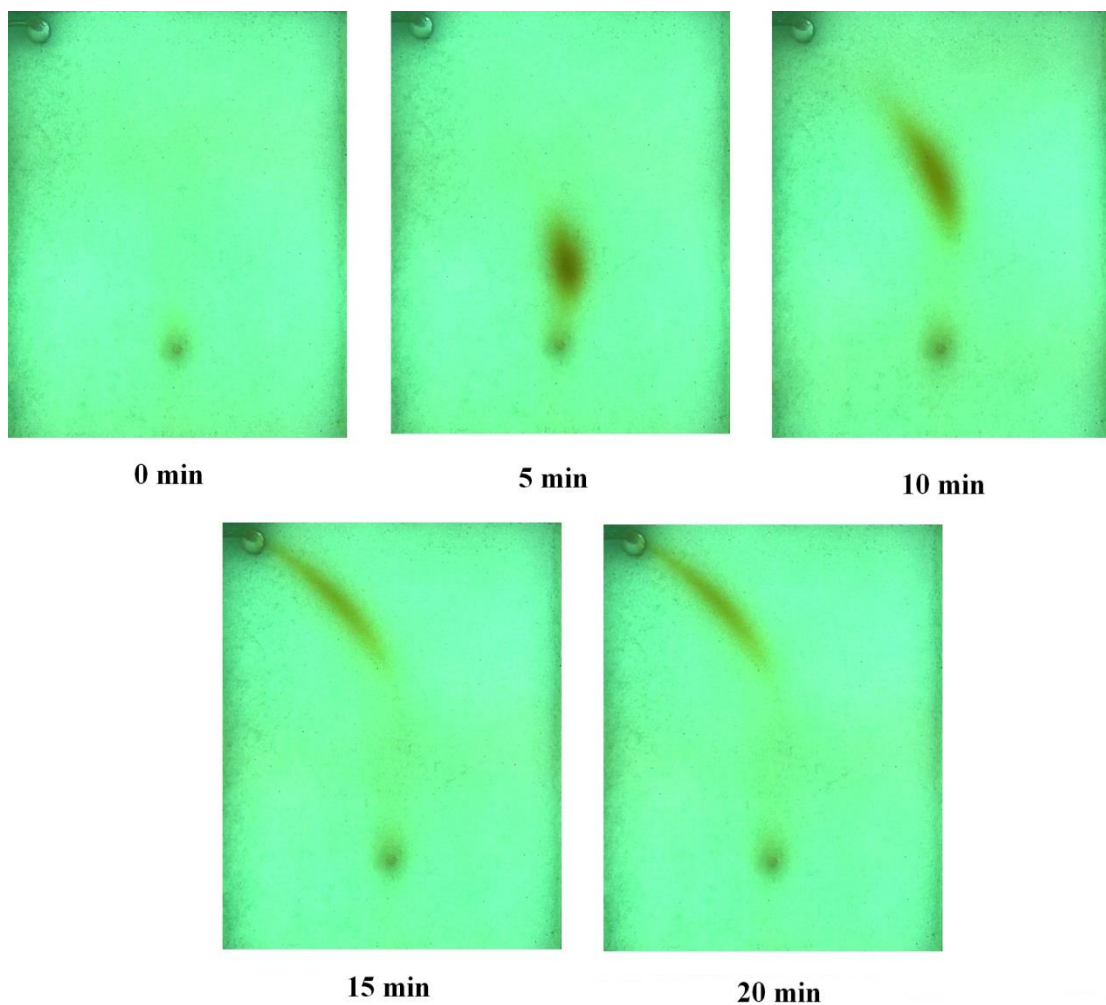


30 min



35 min

شکل (۴-۲۴) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی متمرکز



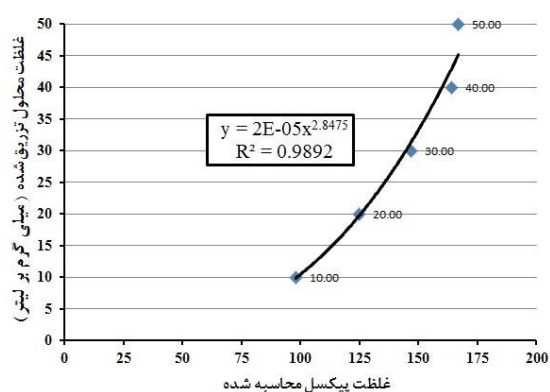
شکل (۴-۲۵) مجموعه ای از عکس ها از فلوم دوبعدی در حین تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی متمرکز

جدول (۴-۱۱) مشخصات اطلاعات برداشت شده برای معادله تصحیح غلظت در حالت خروجی سرتاسری

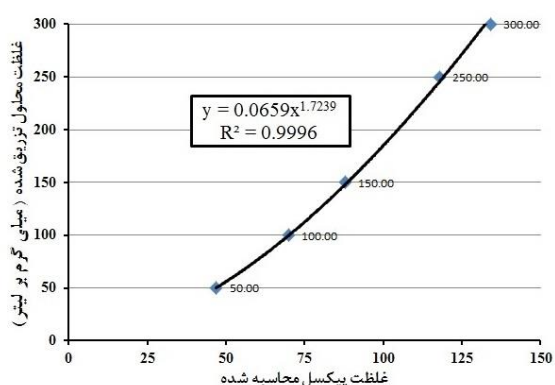
نوع محلول تزریق شده				
محلول ردیاب			مخلوط نانوذرات	
شماره آزمایش	غلظت محلول تزریق شده برحسب میلی گرم بر لیتر	غلظت پیکسل محاسبه شده	غلظت مخلوط تزریق شده برحسب میلی گرم بر لیتر	غلظت پیکسل محاسبه شده
۱	۱۰	۹۸	۵۰	۴۷
۲	۲۰	۱۲۵	۱۰۰	۷۰
۳	۳۰	۱۴۷	۱۵۰	۸۸
۴	۴۰	۱۶۴	۲۵۰	۱۱۸
۵	۵۰	۱۶۷	۳۰۰	۱۳۴

جدول (۴-۱۲) مشخصات اطلاعات برداشت شده برای معادله تصحیح غلظت در حالت خروجی متمرکز

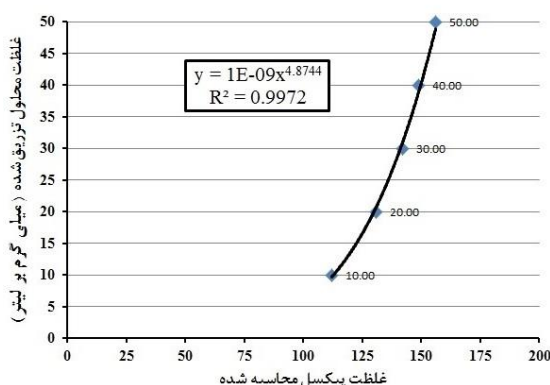
شماره آزمایش	نوع محلول تزریق شده			
	محلول ردیاب		مخلوط نانوذرات	
	غلظت محلول تزریق شده برحسب میلی گرم بر لیتر	غلظت پیکسل محاسبه شده	غلظت مخلوط تزریق شده برحسب میلی گرم بر لیتر	غلظت پیکسل محاسبه شده
۱	۱۰	۱۱۲	۵۰	۳۶
۲	۲۰	۱۳۱	۱۰۰	۵۳
۳	۳۰	۱۴۲	۱۵۰	۶۴
۴	۴۰	۱۴۹	۲۵۰	۹۱
۵	۵۰	۱۵۶	۳۰۰	۱۰۱



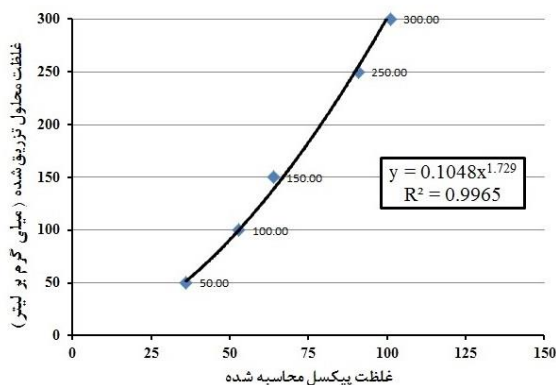
(الف)



(ب)



(پ)



(ج)

شکل (۴-۲۶) نمودارهای معادلات تصحیح غلظت برای (الف) آزمایش تزریق محلول ردیاب و (ب) مخلوط نانوذرات در حالت

خروجی سرتاسری و (پ) آزمایش محلول ردیاب و (ج) مخلوط نانوذرات در حالت خروجی متمرکز

حال با داشتن معادله تصحیح غلظت و با توجه به روش پردازش تصویر توضیح داده شده در بخش (۳-۵-۲-۱-۱) این پژوهش، داده های منحنی رخنه تجربی (تغییرات غلظت محلول ردیاب (و مخلوط نانوذرات) در طی زمان) در نقاط از پیش تعیین شده تعیین گردید. غلظت های داده های برداشت شده در چاه های مشاهداتی از قبل تعیین شده در جداول (۴-۱۳ تا ۴-۱۶) برای شرایط مختلف آزمایش ها ارائه شده است.

جدول (۴-۱۳) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه مشاهداتی از پیش تعیین شده در

آزمایش برای آزمایش تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی سرتاسری

غلظت محاسبه شده به روش پردازش تصویر در سه چاه مشاهداتی در مدل برحسب میلی گرم بر لیتر							
Time	۱	۲	۳	Time	۱	۲	۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۲۶۰	۲۰/۰۱	۲/۷۸	۰/۰۴
۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۳۲۰	۱۸/۲۸	۱/۵۴	۰/۰۳
۱۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۱	۱۳۸۰	۱۶/۲۶	۰/۹۶	۰/۰۲
۱۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۱	۱۴۴۰	۱۳/۳۴	۰/۵۸	۰/۰۱
۲۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۳/۴۴	۱۵۰۰	۹/۶۳	۰/۳۵	۰/۰۱
۳۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۴/۷۵	۱۵۶۰	۶/۴۵	۰/۲۱	۰/۰۱
۳۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۸/۵۴	۱۶۲۰	۴/۰۴	۰/۱۳	۰/۰۱
۴۲۰	۰/۰۰	۰/۰۱	۳۴/۵۱	۱۶۸۰	۲/۳۲	۰/۰۱	۰/۰۱
۴۸۰	۰/۰۰	۰/۱۷	۳۳/۲۶	۱۷۴۰	۱/۴۶	۰/۰۸	۰/۰۱
۵۴۰	۰/۰۰	۱/۴۶	۲۵/۳۱	۱۸۰۰	۰/۹۰	۰/۰۶	۰/۰۰
۶۰۰	۰/۰۰	۴/۸۸	۱۵/۸۸	۱۸۶۰	۰/۵۸	۰/۰۴	۰/۰۰
۶۶۰	۰/۰۰	۱۱/۷۰	۰/۰۹	۱۹۲۰	۰/۳۲	۰/۰۴	۰/۰۰
۷۲۰	۰/۰۳	۱۹/۱۴	۴/۵۴	۱۹۸۰	۰/۲۱	۰/۰۲	۰/۰۰
۷۸۰	۰/۲۴	۲۴/۲۹	۲/۲۱	۲۰۴۰	۰/۱۲	۰/۰۲	۰/۰۰
۸۴۰	۱/۲۳	۲۶/۳۶	۱/۳۰	۲۱۰۰	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۰
۹۰۰	۲/۶۶	۲۵/۸۳	۰/۶۳	۲۱۶۰	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۰
۹۶۰	۶/۰۳	۲۲/۳۲	۰/۳۲	۲۲۲۰	۰/۰۴	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰۲۰	۱۰/۷۸	۱۷/۸۷	۰/۱۹	۲۲۸۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰۸۰	۱۵/۱۲	۱۲/۳۴	۰/۱۳	۲۳۴۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۱۴۰	۱۸/۲۸	۸/۳۱	۰/۱۰	۲۴۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۲۰۰	۱۹/۵۷	۴/۸۸	۰/۰۶	۲۴۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

جدول (۴-۱۴) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه مشاهداتی از پیش تعیین شده در

آزمایش برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی سرتاسری

غلظت محاسبه شده به روش پردازش تصویر در سه چاه مشاهداتی در مدل برحسب میلی گرم بر لیتر							
Time	۱	۲	۳	Time	۱	۲	۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۲۶۰	۱۱۷/۷۶	۱۴/۶۷	۱/۰۶
۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۳۲۰	۱۰۷/۴۲	۸/۷۱	۱/۴۵
۱۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۲۲	۱۳۸۰	۹۹/۹۲	۴/۷۸	۰/۲۲
۱۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۷۲	۱۴۴۰	۷۶/۶۰	۴/۱۱	۰/۷۲
۲۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۷/۰۲	۱۵۰۰	۵۲/۱۴	۳/۴۹	۰/۷۲
۳۰۰	۰/۰۰	۰/۰۷	۴۴/۸۸	۱۵۶۰	۳۶/۴۵	۲/۹۱	۰/۴۴
۳۶۰	۰/۰۰	۰/۰۷	۱۳۹/۶۴	۱۶۲۰	۲۷/۳۳	۱/۴۵	۰/۴۴
۴۲۰	۰/۰۰	۰/۴۴	۲۰۴/۳۲	۱۶۸۰	۱۱/۵۳	۰/۷۲	۰/۴۴
۴۸۰	۰/۰۰	۱/۰۶	۲۱۴/۳۹	۱۷۴۰	۴/۱۱	۰/۴۴	۰/۰۰
۵۴۰	۰/۰۰	۴/۷۸	۱۹۱/۲۱	۱۸۰۰	۳/۴۹	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۰۰	۰/۰۰	۲۰/۵۹	۱۳۹/۶۴	۱۸۶۰	۱/۰۶	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۶۰	۰/۰۰	۵۷/۸۸	۷۸/۸۲	۱۹۲۰	۰/۴۴	۰/۰۰	۰/۰۰
۷۲۰	۰/۰۷	۱۰۲/۳۹	۴۳/۱۳	۱۹۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۷۸۰	۰/۴۴	۱۳۶/۸۲	۱۹/۳۴	۲۰۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۸۴۰	۱/۴۵	۱۵۱/۱۶	۱۰/۵۵	۲۱۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۹۰۰	۵/۴۹	۱۴۸/۲۴	۷/۸۵	۲۱۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۹۶۰	۲۰/۵۹	۱۲۳/۰۸	۲/۹۱	۲۲۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰۲۰	۴۳/۱۳	۹۹/۹۲	۳/۴۹	۲۲۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰۸۰	۶۳/۸۸	۷۴/۴۱	۴/۱۱	۲۳۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۱۴۰	۹۵/۰۵	۵۰/۲۸	۱/۰۶	۲۴۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۲۰۰	۱۰۴/۸۹	۳۰/۲۵	۲/۳۸	۲۴۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

جدول (۴-۱۵) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه مشاهداتی از پیش تعیین شده در

آزمایش برای آزمایش تزریق محلول ردیاب در حالت خروجی متمرکز

غلظت محاسبه شده به روش پردازش تصویر در سه چاه مشاهداتی در مدل برحسب میلی گرم بر لیتر							
Time	۱	۲	۳	Time	۱	۲	۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۰۸۰	۱۸/۶۸	۰/۰۳	۰/۰۰
۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۱۴۰	۱۵/۳۸	۰/۰۱	۰/۰۰
۱۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۱	۱۲۰۰	۸/۱۶	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱/۴۷	۱۲۶۰	۱/۶۷	۰/۰۰	۰/۰۰
۲۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۰/۱۵	۱۳۲۰	۰/۶۹	۰/۰۰	۰/۰۰
۳۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۴۰/۴۷	۱۳۸۰	۰/۰۹	۰/۰۰	۰/۰۰
۳۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۳۶/۶۸	۱۴۴۰	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۰
۴۲۰	۰/۰۰	۰/۱۷	۲۳/۳۵	۱۵۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۰
۴۸۰	۰/۰۰	۲/۶۹	۷/۱۱	۱۵۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۵۴۰	۰/۰۰	۱۳/۰۹	۱/۶۷	۱۶۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۰۰	۰/۰۰	۲۸/۹۱	۰/۳۹	۱۶۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۶۰	۰/۰۹	۳۳/۱۷	۰/۰۶	۱۷۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۷۲۰	۱/۴۷	۲۵/۱۰	۰/۰۰	۱۸۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۷۸۰	۴/۸۳	۱۴/۷۸	۰/۰۰	۱۸۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۸۴۰	۱۸/۶۸	۷/۸۰	۰/۰۰	۱۹۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۹۰۰	۲۳/۳۵	۲/۴۰	۰/۰۰	۱۹۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۹۶۰	۲۷/۸۶	۱/۰۶	۰/۰۰	۲۰۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۱۰۲۰	۲۵/۱۰	۰/۱۱	۰/۰۰				

جدول (۴-۱۶) داده های منحنی رخنه تجربی محاسبه شده به روش پردازش تصویر برای سه چاه مشاهداتی از پیش تعیین شده در

آزمایش برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در حالت خروجی متمرکز

غلظت محاسبه شده به روش پردازش تصویر در سه چاه مشاهداتی در مدل برحسب میلی گرم بر لیتر							
Time	۱	۲	۳	Time	۱	۲	۳
۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۷۸۰	۴۶/۵۹	۰/۳۵	۰/۰۰
۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۸۴۰	۴۴/۲۶	۰/۷۱	۰/۰۰
۱۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۷۱	۹۰۰	۲۳/۷۶	۱/۱۷	۰/۰۰
۱۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۱۱/۳۷	۹۶۰	۸/۸۹	۰/۳۵	۰/۰۰
۲۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۶۷/۰۶	۱۰۲۰	۰/۷۱	۰/۷۱	۰/۰۰
۳۰۰	۰/۰۰	۰/۱۱	۱۶۵/۷۴	۱۰۸۰	۰/۳۵	۰/۱۱	۰/۰۰
۳۶۰	۰/۰۰	۳/۸۵	۱۳۴/۸۸	۱۱۴۰	۰/۱۱	۰/۰۰	۰/۰۰
۴۲۰	۰/۰۰	۴۴/۲۶	۵۳/۹۰	۱۲۰۰	۰/۱۱	۰/۰۰	۰/۰۰
۴۸۰	۰/۱۱	۸۴/۴۲	۱۲/۷۱	۱۲۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۵۴۰	۰/۱۱	۱۰۰/۱۴	۱/۱۷	۱۳۲۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۰۰	۰/۳۵	۷۲/۶۶	۰/۷۱	۱۳۸۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۶۶۰	۴/۷۲	۲۲/۰۰	۰/۳۵	۱۴۴۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
۷۲۰	۳۹/۷۴	۷/۷۴	۰/۱۱	۱۵۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰

۴-۵-۱-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل

از ذرات شیشه ای در نرم افزار ویژوال مادفلو

در ادامه با توجه دستورالعمل بیان شده در بخش (۳-۵-۲-۱-۲) شبیه سازی این سری آزمایش ها در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت. در هنگام شبیه سازی در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو در هنگام مدل کردن محلول ردیاب برای پیدا کردن ضریب پراکندگی طولی انتقال را بدون مکانسیم جذب مدل گردید. در اینجا نیز ابتدا با یک حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی، عمل شبیه سازی آزمایش انتقال محلول ردیاب مدل گردید و سپس با استفاده از واسنجی به روش تحلیل حساسیت مقدار مربعات خطا محاسبه شده است. برای نمونه در جداول (۴-۱۷ تا ۴-۲۰) کلیه محاسبات واسنجی برای محاسبه ضریب پراکندگی طولی با استفاده از آزمایش انتقال محلول ردیاب برای شرایط خروجی سرتاسری به تفصیل ارائه شده است. سپس با داشتن مقدار ضریب پراکندگی طولی، مقدار ضریب چسبندگی با استفاده از آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در دو آزمایش با خروجی سرتاسری و متمرکز به کمک واسنجی به روش تحلیل حساسیت برای هر دو آزمایش تعیین شده است. به سبب محدود بودن تعداد صفحات خلاصه نهایی محاسبات ضرایب پراکندگی طولی برای حالت خروجی متمرکز و محاسبات نهایی ضرایب چسبندگی برای هر دو حالت خروجی سرتاسری و متمرکز در جداول (۴-۲۱ تا ۴-۲۳) ارائه شده است.

حال با داشتن مقادیر ضریب پراکندگی طولی و چسبندگی برای هر آزمایش عمل شبیه سازی در نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت و خروجی های نرم افزار ویژوال مادفلو شامل نحوه حرکت محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید و همچنین نمودار شامل منحنی رخنه محاسباتی و تجربی همزمان با هم در یک نمودار برای هر دو حالت خروجی سرتاسری و متمرکز در اشکال (۴-۲۷ تا ۴-۴۶) ارائه شده است.

جدول (۴-۱۷) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای چاه

مشاهداتی شماره یک در حالت خروجی سرتاسری

ضریب تحلیل حساسیت		k=0.5		k=0.75		k=1		k=1.5		k=2	
منحنی رخنه تجربی		منحنی رخنه محاسباتی مبتنی بر ضریب پراکندگی طولی مختلف									
BTC		α=	0.00125	α=	0.00188	α=	0.0025	α=	0.00375	α=	0.005
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C1	Time (s)	C/C2	Time (s)	C/C3	Time (s)	C/C4	Time (s)	C/C5
0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00
120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00
180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00
240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00
300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00
360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.00
420	0.00	420	0.00	420	0.00	420	0.00	420	0.00	420	0.00
480	0.00	480	0.00	480	0.00	480	0.00	480	0.00	480	0.00
540	0.00	540	0.00	540	0.00	540	0.00	540	0.00	540	0.00
600	0.00	600	0.00	600	0.00	600	0.00	600	0.00	600	0.01
660	0.00	660	0.00	660	0.00	660	0.00	660	0.01	660	0.05
720	0.03	720	0.00	720	0.00	720	0.00	720	0.07	720	0.22
780	0.24	780	0.00	780	0.00	780	0.05	780	0.31	780	0.68
840	1.23	840	0.15	840	0.08	840	0.33	840	1.00	840	1.23
900	2.66	900	1.65	900	0.68	900	1.31	900	2.43	900	1.63
960	6.03	960	6.00	960	2.53	960	3.51	960	4.79	960	3.22
1020	10.78	1020	13.78	1020	6.31	1020	7.19	1020	7.91	1020	5.40
1080	15.12	1080	23.40	1080	11.88	1080	11.92	1080	11.27	1080	7.06
1140	18.28	1140	31.36	1140	18.01	1140	16.62	1140	14.19	1140	7.49
1200	19.57	1200	34.17	1200	22.75	1200	19.97	1200	16.02	1200	7.91
1260	20.01	1260	32.20	1260	24.39	1260	20.97	1260	16.41	1260	9.81
1320	18.28	1320	25.55	1320	23.21	1320	19.94	1320	15.60	1320	10.33
1380	16.26	1380	17.25	1380	19.34	1380	17.02	1380	13.74	1380	12.07
1440	13.34	1440	9.92	1440	14.29	1440	13.22	1440	11.33	1440	12.24
1500	9.63	1500	4.80	1500	9.43	1500	9.42	1500	8.82	1500	13.31
1560	6.45	1560	1.92	1560	5.59	1560	6.20	1560	6.51	1560	13.43
1620	4.04	1620	0.60	1620	2.98	1620	3.79	1620	4.58	1620	13.43
1680	2.31	1680	0.13	1680	1.43	1680	2.16	1680	3.09	1680	12.92
1740	1.46	1740	0.01	1740	0.62	1740	1.15	1740	2.00	1740	12.78
1800	0.90	1800	0.00	1800	0.24	1800	0.58	1800	1.25	1800	11.46
1860	0.58	1860	0.00	1860	0.08	1860	0.27	1860	0.76	1860	10.11
1920	0.32	1920	0.00	1920	0.02	1920	0.12	1920	0.45	1920	9.78
1980	0.21	1980	0.00	1980	0.01	1980	0.05	1980	0.26	1980	7.98
2040	0.12	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.02	2040	0.14	2040	6.27
2100	0.06	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.01	2100	0.08	2100	4.75
2160	0.04	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.04	2160	3.48
2220	0.04	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.02	2220	2.49
2280	0.02	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.01	2280	1.73
2340	0.02	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.01	2340	1.18
2400	0.01	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.78
2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.51

جدول (۴-۱۸) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای چاه

مشاهداتی شماره دو در حالت خروجی سرتاسری

ضریب تحلیل حساسیت		k=0.5		k=0.75		k=1		k=1.5		k=2	
منحنی رخنه تجربی		منحنی رخنه محاسباتی مبتنی بر ضریب پراکندگی طولی مختلف									
BTC		α=	0.00125	α=	0.00188	α=	0.0025	α=	0.00375	α=	0.005
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C1	Time (s)	C/C2	Time (s)	C/C3	Time (s)	C/C4	Time (s)	C/C5
0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00
120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00	120	0.00
180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00	180	0.00
240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00	240	0.00
300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00	300	0.00
360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.00	360	0.04
420	0.01	420	0.00	420	0.00	420	0.00	420	0.11	420	0.33
480	0.17	480	0.15	480	0.02	480	0.18	480	0.72	480	1.33
540	1.46	540	2.76	540	0.72	540	1.38	540	2.60	540	3.56
600	4.88	600	10.45	600	3.69	600	4.77	600	6.25	600	7.05
660	11.70	660	22.66	660	9.98	660	10.69	660	11.27	660	11.16
720	19.14	720	34.66	720	18.48	720	17.78	720	16.32	720	14.79
780	24.29	780	40.18	780	25.99	780	23.52	780	19.85	780	17.06
840	26.36	840	38.15	840	29.15	840	25.67	840	20.86	840	17.58
900	25.83	900	29.37	900	27.66	900	24.27	900	19.65	900	17.52
960	22.32	960	18.41	960	22.11	960	19.89	960	16.68	960	16.47
1020	17.87	1020	9.38	1020	15.12	1020	14.41	1020	12.98	1020	14.28
1080	12.34	1080	3.79	1080	8.95	1080	9.36	1080	9.38	1080	12.51
1140	8.31	1140	1.15	1140	4.60	1140	5.49	1140	6.36	1140	12.05
1200	4.88	1200	0.22	1200	2.06	1200	2.94	1200	4.07	1200	11.59
1260	2.78	1260	0.01	1260	0.79	1260	1.44	1260	2.48	1260	9.49
1320	1.54	1320	0.00	1320	0.26	1320	0.65	1320	1.45	1320	8.89
1380	0.96	1380	0.00	1380	0.07	1380	0.27	1380	0.81	1380	6.74
1440	0.58	1440	0.00	1440	0.02	1440	0.11	1440	0.44	1440	6.51
1500	0.35	1500	0.00	1500	0.00	1500	0.04	1500	0.23	1500	4.57
1560	0.21	1560	0.00	1560	0.00	1560	0.01	1560	0.12	1560	4.17
1620	0.13	1620	0.00	1620	0.00	1620	0.00	1620	0.06	1620	3.10
1680	0.10	1680	0.00	1680	0.00	1680	0.00	1680	0.03	1680	2.16
1740	0.08	1740	0.00	1740	0.00	1740	0.00	1740	0.01	1740	2.04
1800	0.06	1800	0.00	1800	0.00	1800	0.00	1800	0.01	1800	1.31
1860	0.04	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.89
1920	0.04	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.82
1980	0.02	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.50
2040	0.02	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.30
2100	0.01	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.18
2160	0.01	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.10
2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.06
2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.03
2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.02
2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.01
2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.01

جدول (۴-۱۹) داده های منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای چاه

مشاهداتی شماره سه در حالت خروجی سرتاسری

ضریب تحلیل حساسیت		k=0.5		k=0.75		k=1		k=1.5		k=2	
منحنی رخنه تجربی		منحنی رخنه محاسباتی مبتنی بر ضریب پراکندگی طولی مختلف									
BTC		α=	0.00125	α=	0.00188	α=	0.0025	α=	0.00375	α=	0.005
Time (s)	C/C0	Time (s)	C/C1	Time (s)	C/C2	Time (s)	C/C3	Time (s)	C/C4	Time (s)	C/C5
0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00	60	0.00
120	0.01	120	0.06	120	0.00	120	0.01	120	0.04	120	0.14
180	0.21	180	4.19	180	0.25	180	0.62	180	1.49	180	2.31
240	3.44	240	18.80	240	5.10	240	6.07	240	7.60	240	8.63
300	14.75	300	37.74	300	17.00	300	17.18	300	17.35	300	17.14
360	28.54	360	49.22	360	30.28	360	28.60	360	26.02	360	23.71
420	34.51	420	47.63	420	37.10	420	33.94	420	29.31	420	25.66
480	33.26	480	35.44	480	35.17	480	31.89	480	27.15	480	23.60
540	25.31	540	19.64	540	26.25	540	24.31	540	21.37	540	19.02
600	15.88	600	8.02	600	15.58	600	15.43	600	14.80	600	13.90
660	9.09	660	2.28	660	7.46	660	8.36	660	9.25	660	9.43
720	4.54	720	0.34	720	2.90	720	3.95	720	5.34	720	6.06
780	2.21	780	0.01	780	0.90	780	1.64	780	2.88	780	3.72
840	1.30	840	0.00	840	0.21	840	0.61	840	1.48	840	2.65
900	0.63	900	0.00	900	0.03	900	0.20	900	0.72	900	2.20
960	0.32	960	0.00	960	0.00	960	0.06	960	0.34	960	1.26
1020	0.19	1020	0.00	1020	0.00	1020	0.02	1020	0.16	1020	0.71
1080	0.13	1080	0.00	1080	0.00	1080	0.00	1080	0.07	1080	0.48
1140	0.10	1140	0.00	1140	0.00	1140	0.00	1140	0.03	1140	0.43
1200	0.06	1200	0.00	1200	0.00	1200	0.00	1200	0.01	1200	0.39
1260	0.04	1260	0.00	1260	0.00	1260	0.00	1260	0.01	1260	0.25
1320	0.03	1320	0.00	1320	0.00	1320	0.00	1320	0.00	1320	0.21
1380	0.02	1380	0.00	1380	0.00	1380	0.00	1380	0.00	1380	0.12
1440	0.01	1440	0.00	1440	0.00	1440	0.00	1440	0.00	1440	0.11
1500	0.01	1500	0.00	1500	0.00	1500	0.00	1500	0.00	1500	0.06
1560	0.01	1560	0.00	1560	0.00	1560	0.00	1560	0.00	1560	0.05
1620	0.01	1620	0.00	1620	0.00	1620	0.00	1620	0.00	1620	0.03
1680	0.01	1680	0.00	1680	0.00	1680	0.00	1680	0.00	1680	0.02
1740	0.01	1740	0.00	1740	0.00	1740	0.00	1740	0.00	1740	0.02
1800	0.00	1800	0.00	1800	0.00	1800	0.00	1800	0.00	1800	0.01
1860	0.00	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.00	1860	0.01
1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00	1920	0.00
1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00	1980	0.00
2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00	2040	0.00
2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00	2100	0.00
2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00	2160	0.00
2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00	2220	0.00
2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00	2280	0.00
2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00	2340	0.00
2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00	2400	0.00
2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00	2460	0.00

جدول (۴-۲۰) مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی سرتاسری

مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری برای ضرایب پراکندگی طولی مختلف				
$\alpha = 0.00125$	$\alpha = 0.00188$	$\alpha = 0.0025$	$\alpha = 0.00375$	$\alpha = 0.005$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15.78	0.00	0.16	1.63	4.39
235.72	2.75	6.91	17.29	26.85
528.42	5.03	5.91	6.74	5.70
427.43	3.03	0.00	6.39	23.36
171.92	6.71	0.34	27.12	78.48
4.75	3.66	1.88	37.65	94.63
33.86	1.42	1.01	16.83	43.94
92.58	1.51	0.22	3.02	8.62
166.50	5.58	1.53	0.21	0.41
258.67	3.12	2.18	8.60	21.20
257.57	4.68	0.95	20.18	54.65
141.87	10.28	1.75	30.36	78.95
13.96	7.63	4.44	38.26	72.65
15.43	12.40	12.30	33.36	43.02
81.03	27.56	24.83	32.09	42.09
141.60	21.98	19.13	23.54	65.09
222.27	13.85	10.72	20.61	130.67
234.99	18.13	3.93	13.29	181.02
156.10	23.06	2.70	13.11	149.27
55.14	25.92	3.54	7.19	117.36
1.90	10.26	1.04	6.38	50.94
12.03	1.22	0.24	4.04	36.29
23.41	0.16	0.14	0.67	31.36
20.59	0.79	0.10	0.01	64.34
11.89	1.15	0.08	0.29	96.89
4.79	0.79	0.03	0.60	116.62
2.10	0.71	0.10	0.30	132.05
0.81	0.44	0.11	0.13	113.12
0.34	0.26	0.10	0.03	91.54
0.10	0.09	0.04	0.02	90.02
0.05	0.04	0.03	0.00	60.59
0.01	0.01	0.01	0.00	37.90
0.00	0.00	0.00	0.00	21.96
0.00	0.00	0.00	0.00	11.84
0.00	0.00	0.00	0.00	6.01
0.00	0.00	0.00	0.00	2.91
0.00	0.00	0.00	0.00	1.34
0.00	0.00	0.00	0.00	0.60
0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
3333.61	214.24	106.47	369.95	2208.94

جدول (۴-۲۱) خلاصه مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی

متفاوت برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی متمرکز

مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری برای ضرایب پراکندگی طولی مختلف				
$K=0/5$	$K=0/75$	$K=1$	$K=1/5$	$K=2$
$\alpha=5.00\cdot10^{-4}$	$\alpha=7.50\cdot10^{-4}$	$\alpha=10.0\cdot10^{-4}$	$\alpha=15.0\cdot10^{-4}$	$\alpha=20.0\cdot10^{-4}$
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
۷۴۴/۶۶	۵۵۷/۶۰	۳۰۹/۸۹	۲۹۲/۱۰	۳۶۱/۵۹

جدول (۴-۲۲) خلاصه مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت

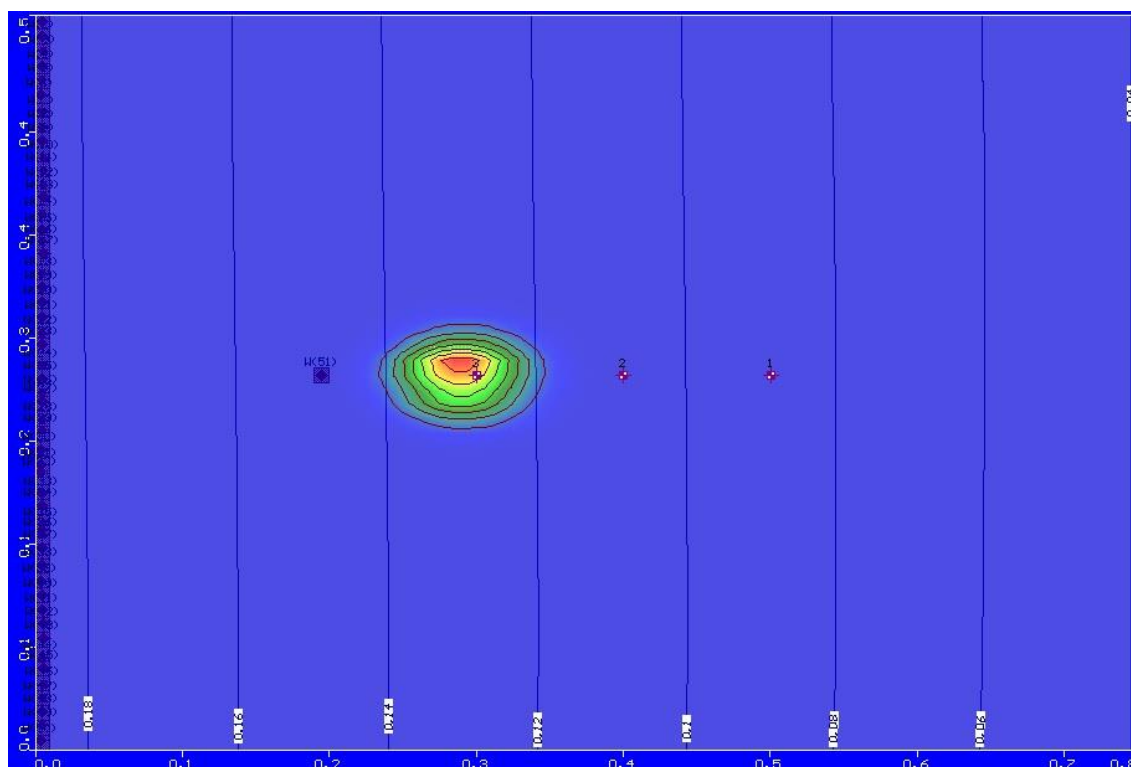
برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی سرتاسری

مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری برای ضرایب چسبندگی مختلف				
$K=0/8$	$K=0/9$	$K=1$	$K=1/1$	$K=1/2$
$\beta=3.83\cdot10^{-5}$	$\beta=4.31\cdot10^{-5}$	$\beta=4.79\cdot10^{-5}$	$\beta=5.27\cdot10^{-5}$	$\beta=5.75\cdot10^{-5}$
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب چسبندگی				
۱۰۰۶۴/۶۱	۹۳۱۵/۴۶	۸۱۴۴/۶۱	۱۲۳۸۲/۰۵	۱۲۷۴۰/۲۱

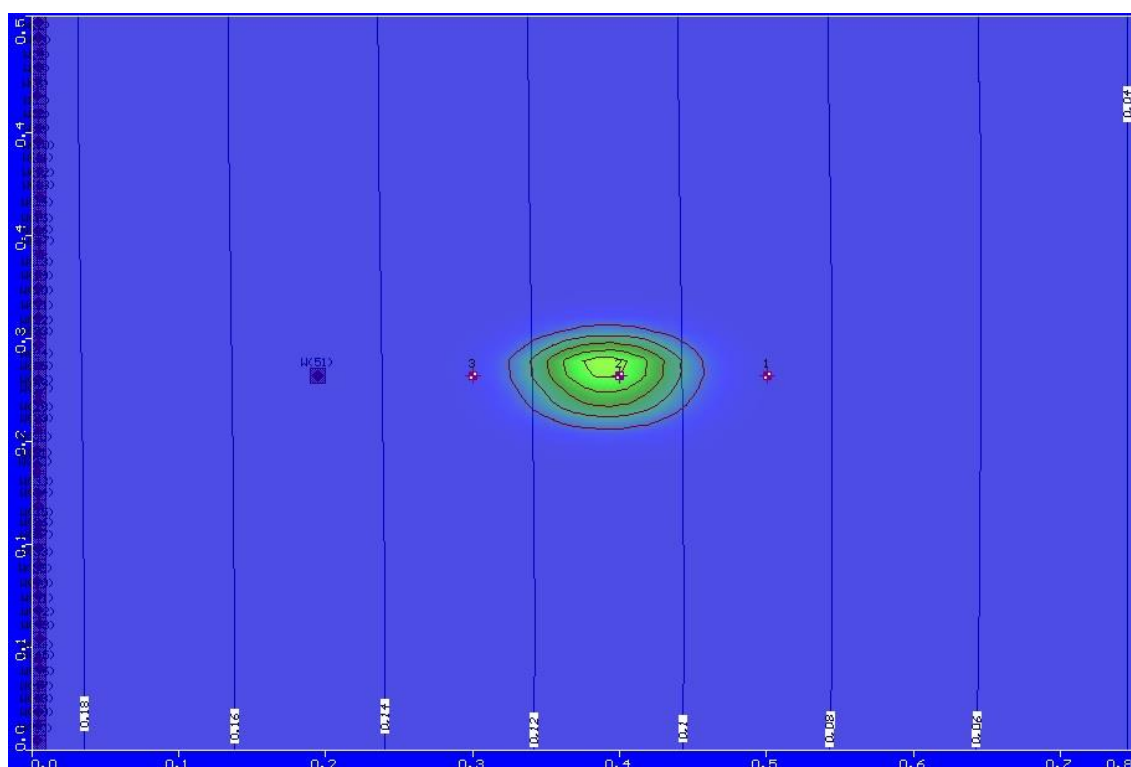
جدول (۴-۲۳) خلاصه مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت

برای آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی در حالت خروجی متمرکز

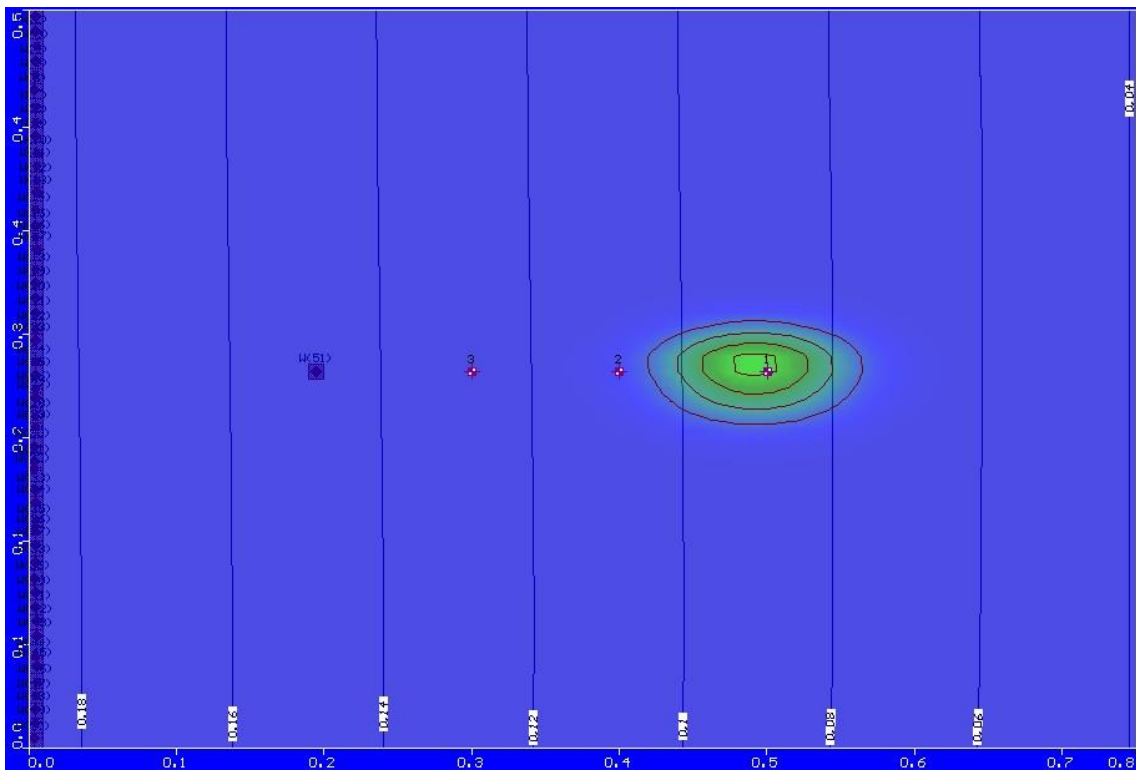
مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری برای ضرایب چسبندگی مختلف				
$K=0/8$	$K=0/9$	$K=1$	$K=1/1$	$K=1/2$
$\beta=3.40\cdot10^{-4}$	$\beta=3.83\cdot10^{-4}$	$\beta=4.25\cdot10^{-4}$	$\beta=4.68\cdot10^{-4}$	$\beta=5.10\cdot10^{-4}$
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب چسبندگی				
۴۴۴۲/۳۴	۲۸۸۳/۱۹	۱۹۶۷/۶۴	۱۵۴۷/۴۷	۱۵۵۹/۴۱



شکل (۴-۲۷) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری
در زمان (T=7 min)

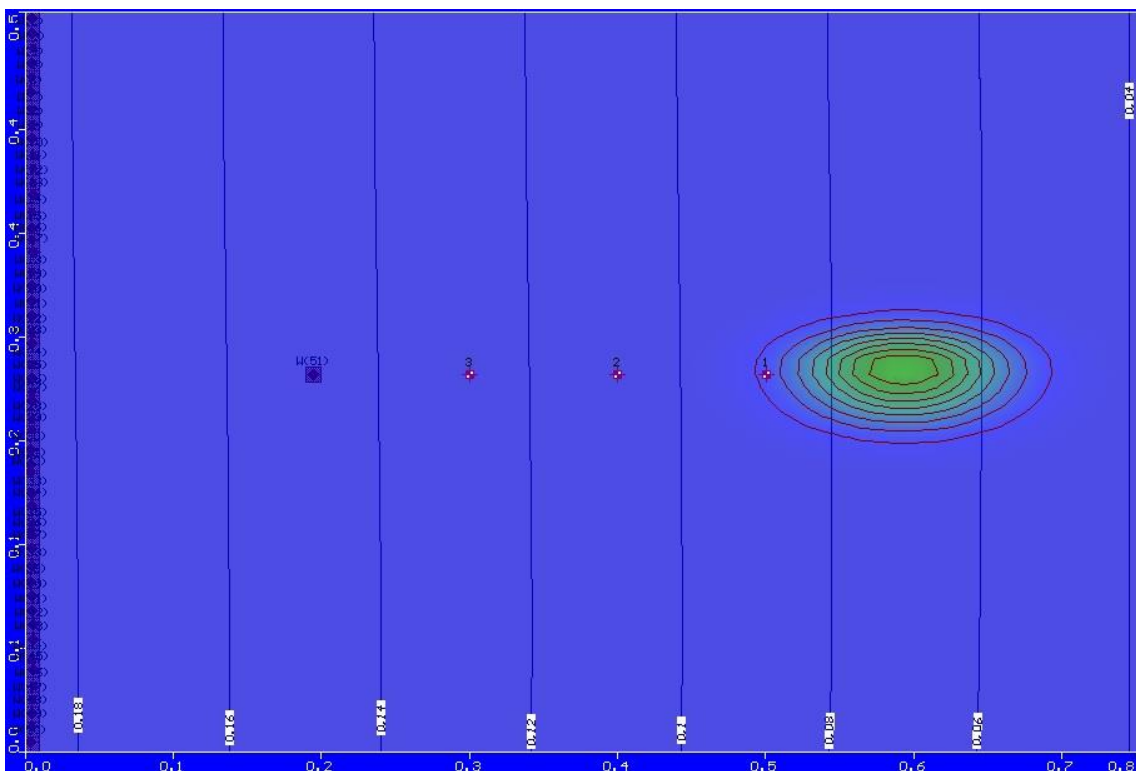


شکل (۴-۲۸) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری
در زمان (T=14min)



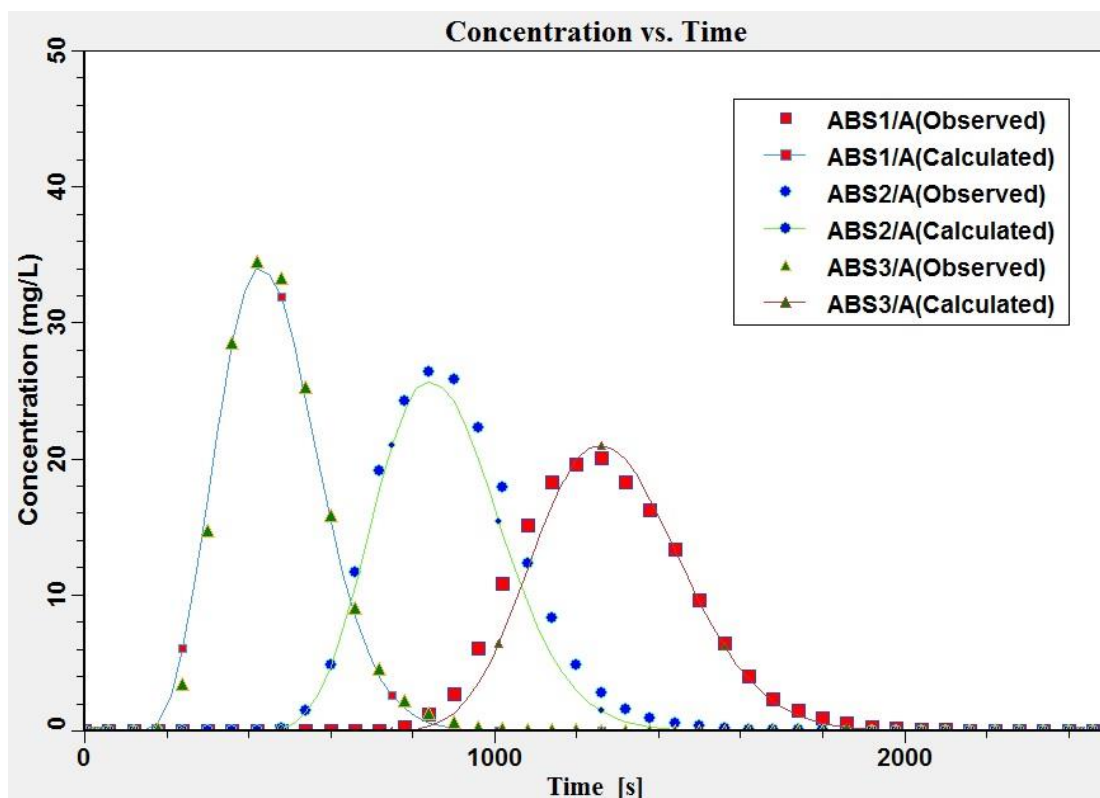
شکل (۴-۲۹) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۲۱min)



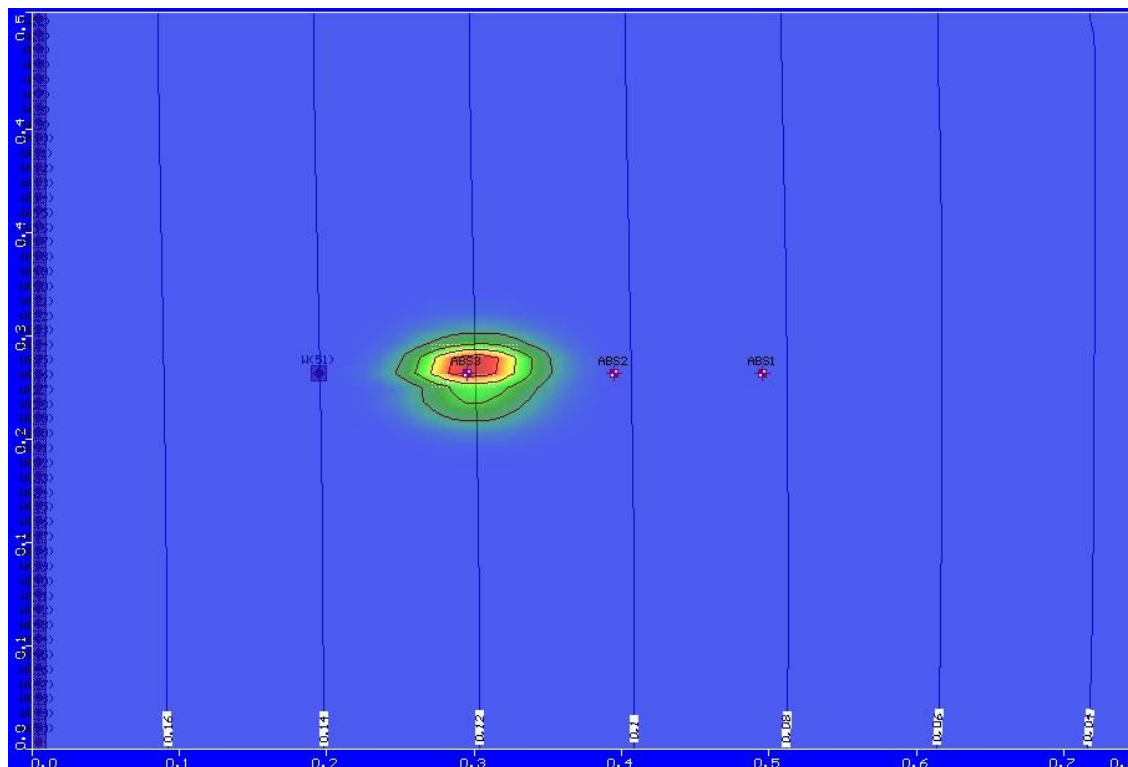
شکل (۴-۳۰) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۲۸min)



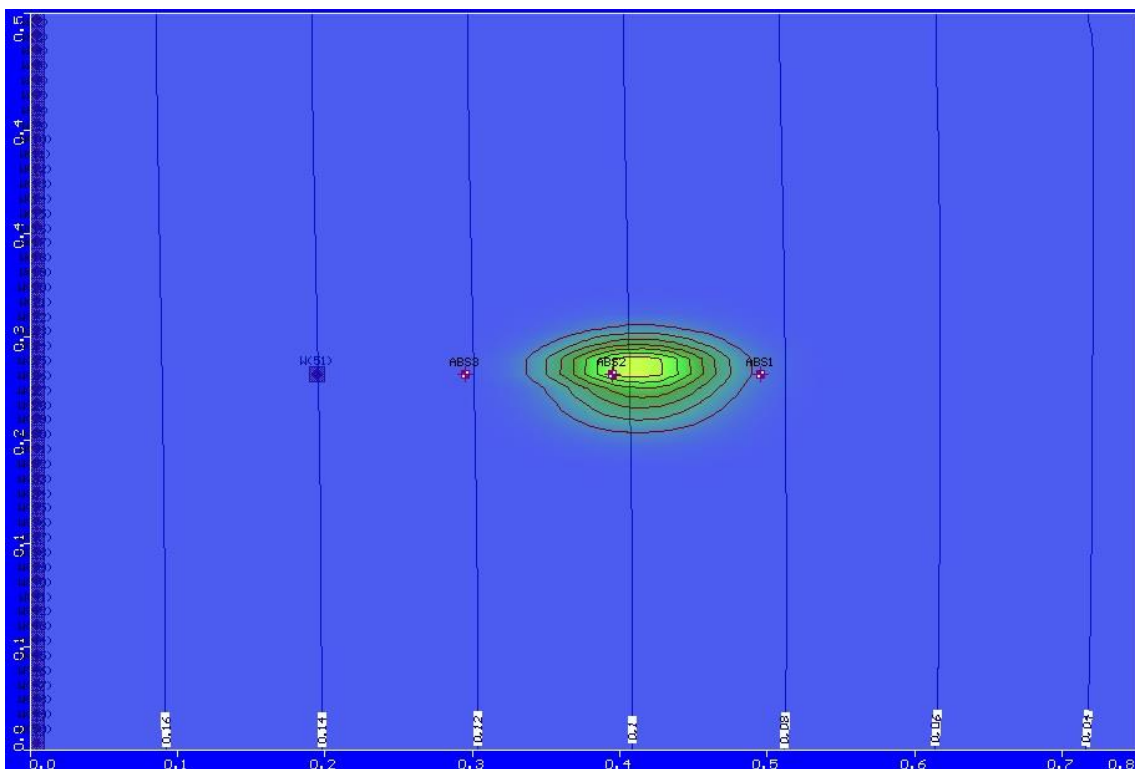
شکل (۴-۳۱) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره

۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در حالت خروجی سرتاسری



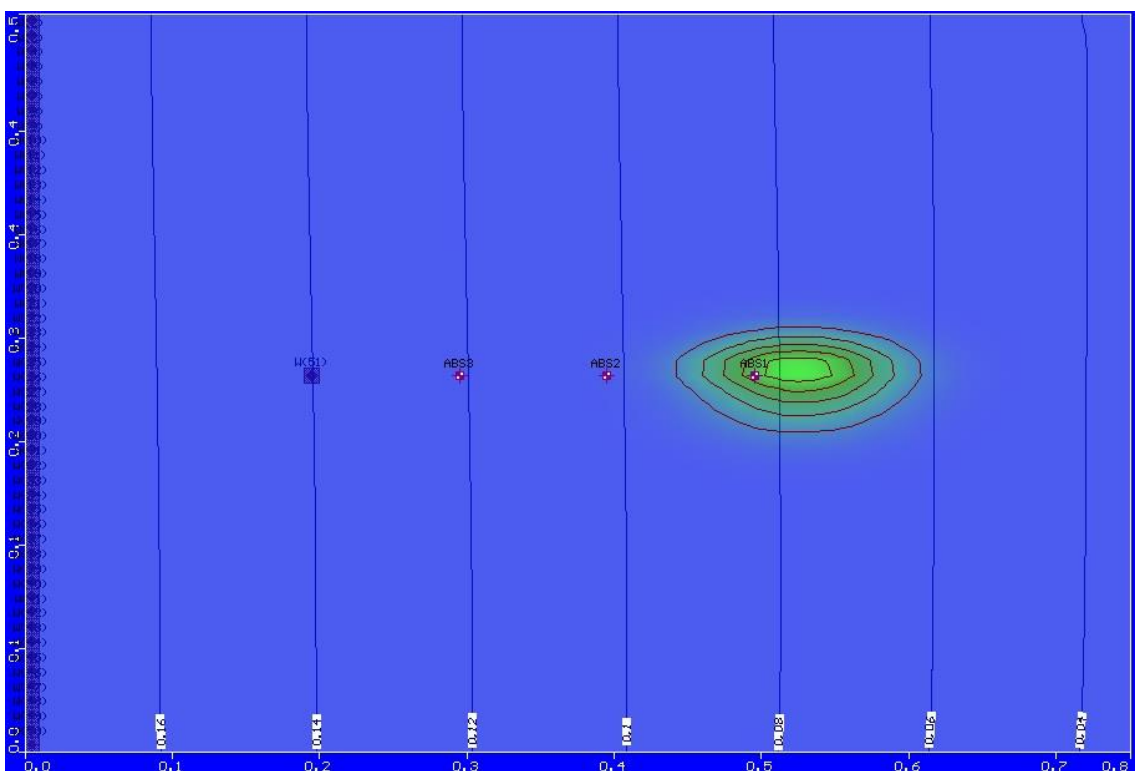
شکل (۴-۳۲) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۸ min)



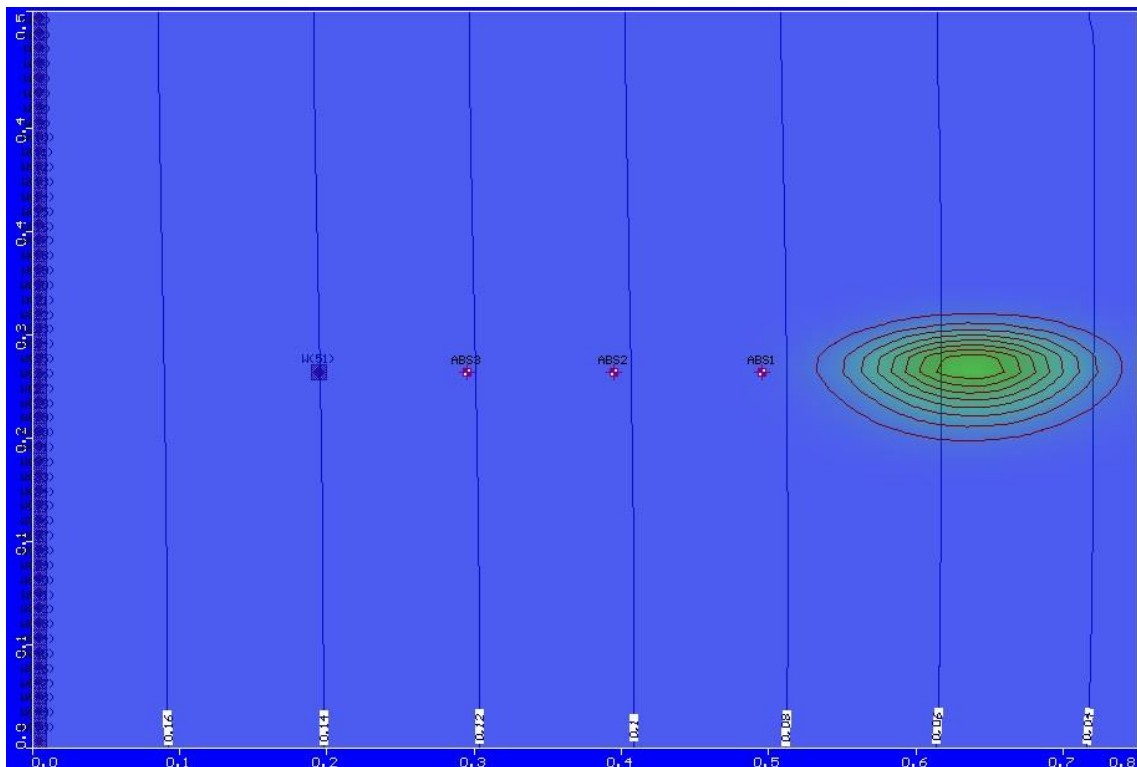
شکل (۴-۳۳) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۱۶ min)



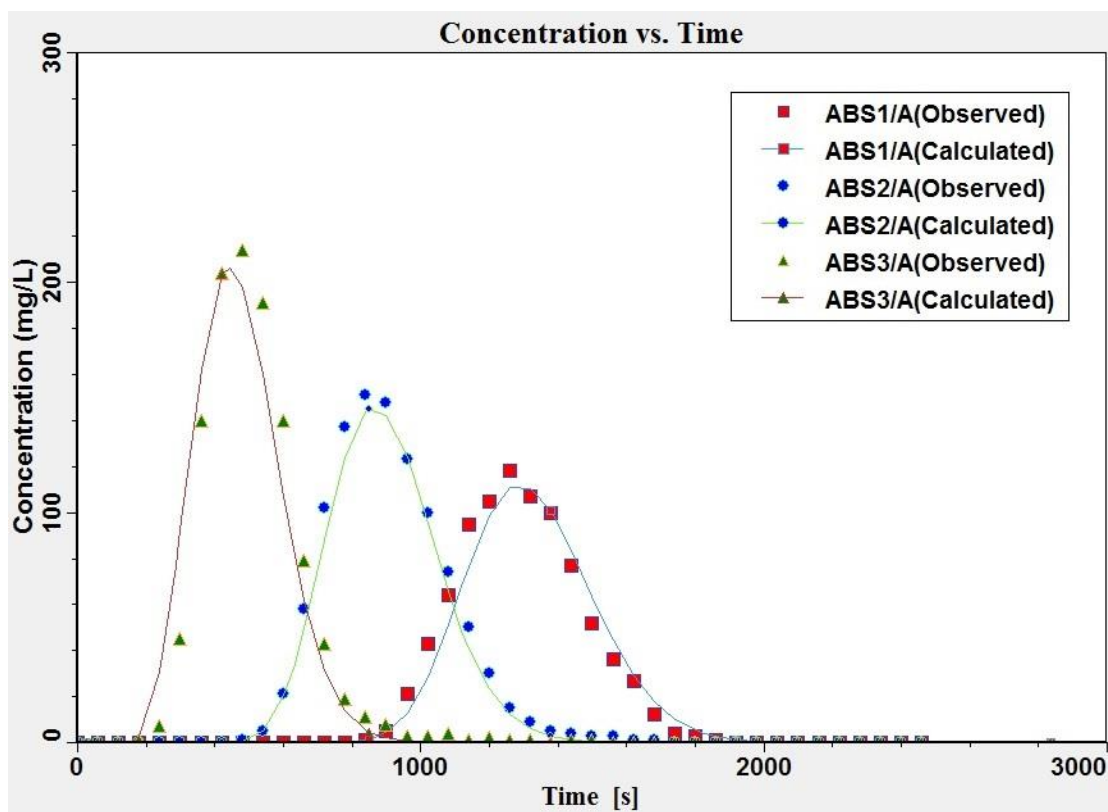
شکل (۴-۳۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان (T=۲۴ min)



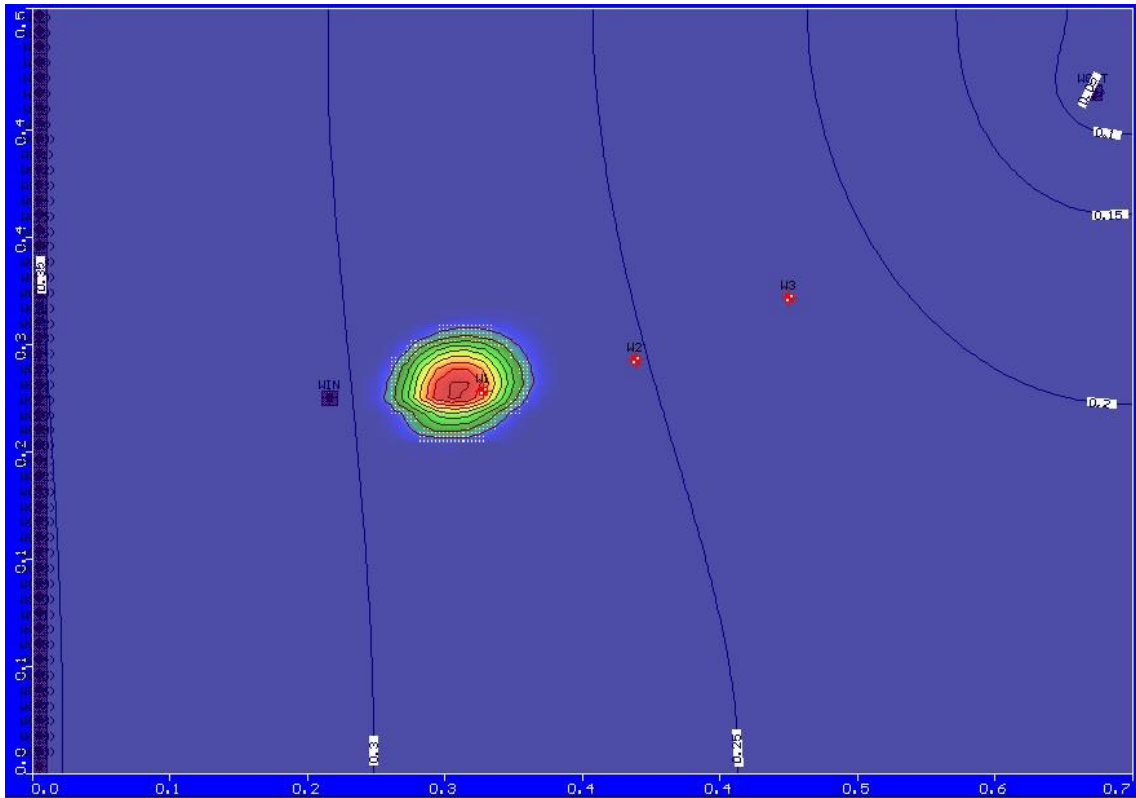
شکل (۴-۳۵) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی سرتاسری

در زمان ($T=30 \text{ min}$)

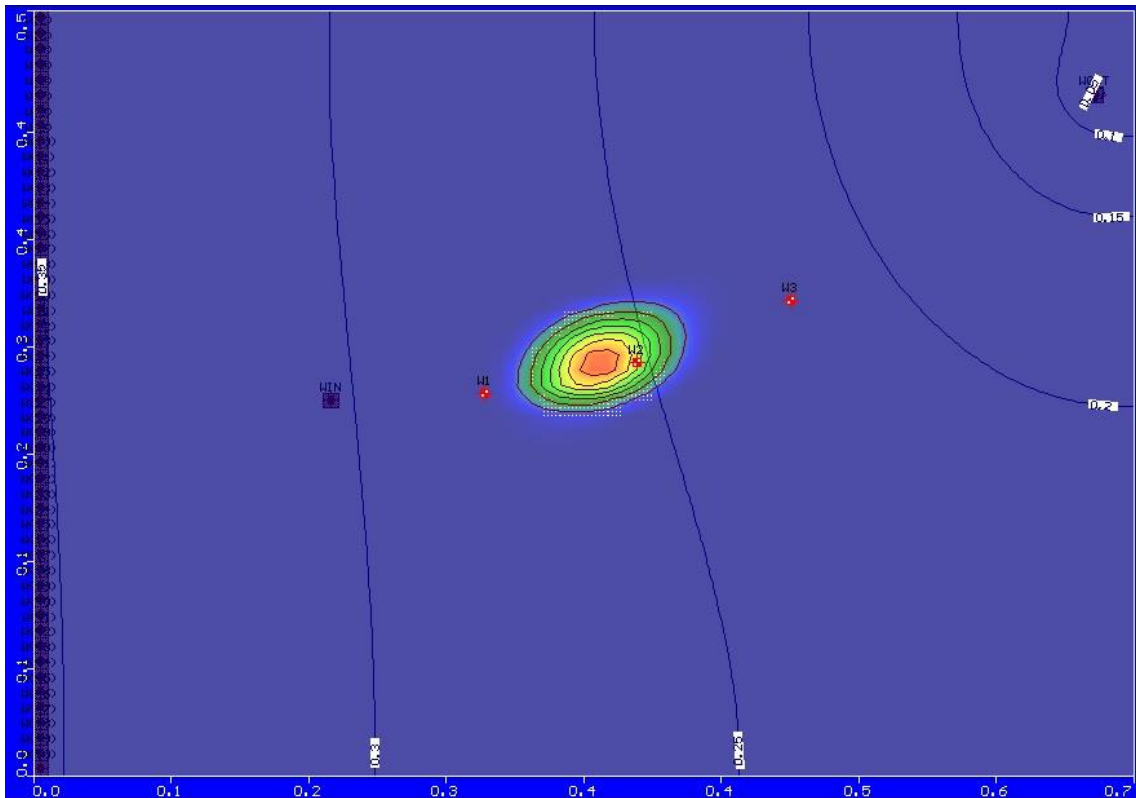


شکل (۴-۳۶) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

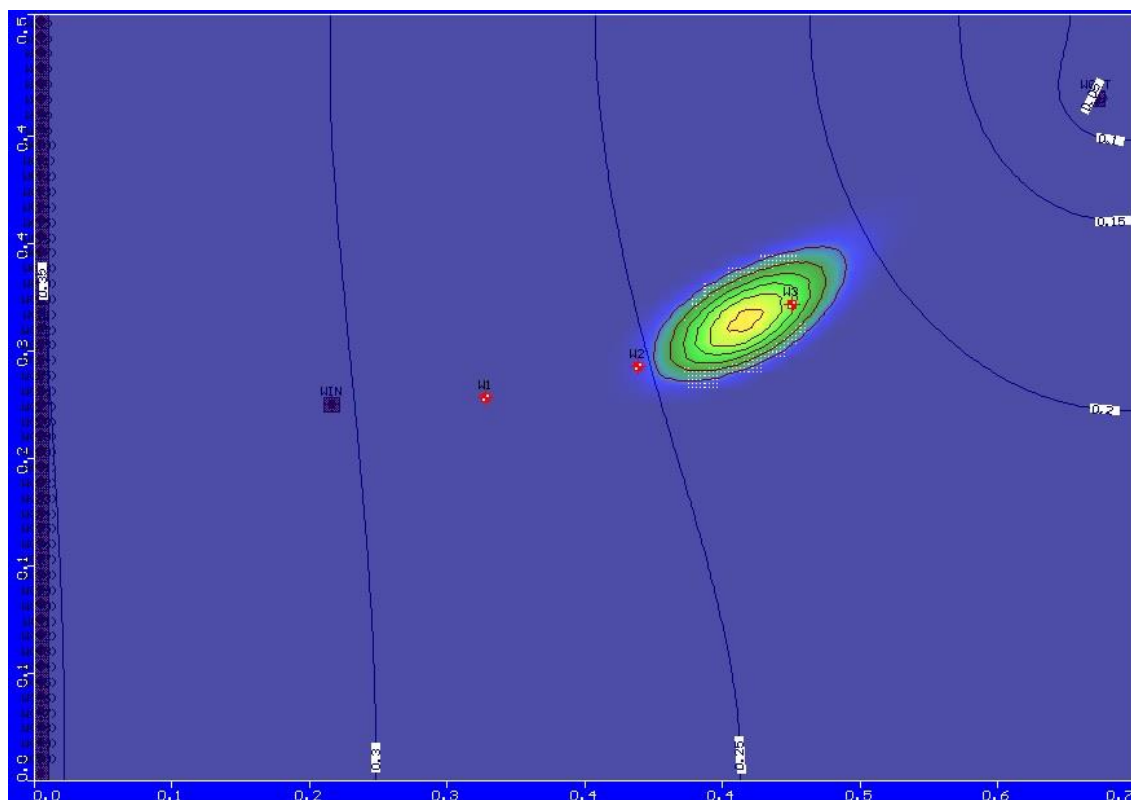
۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در حالت خروجی سرتاسری



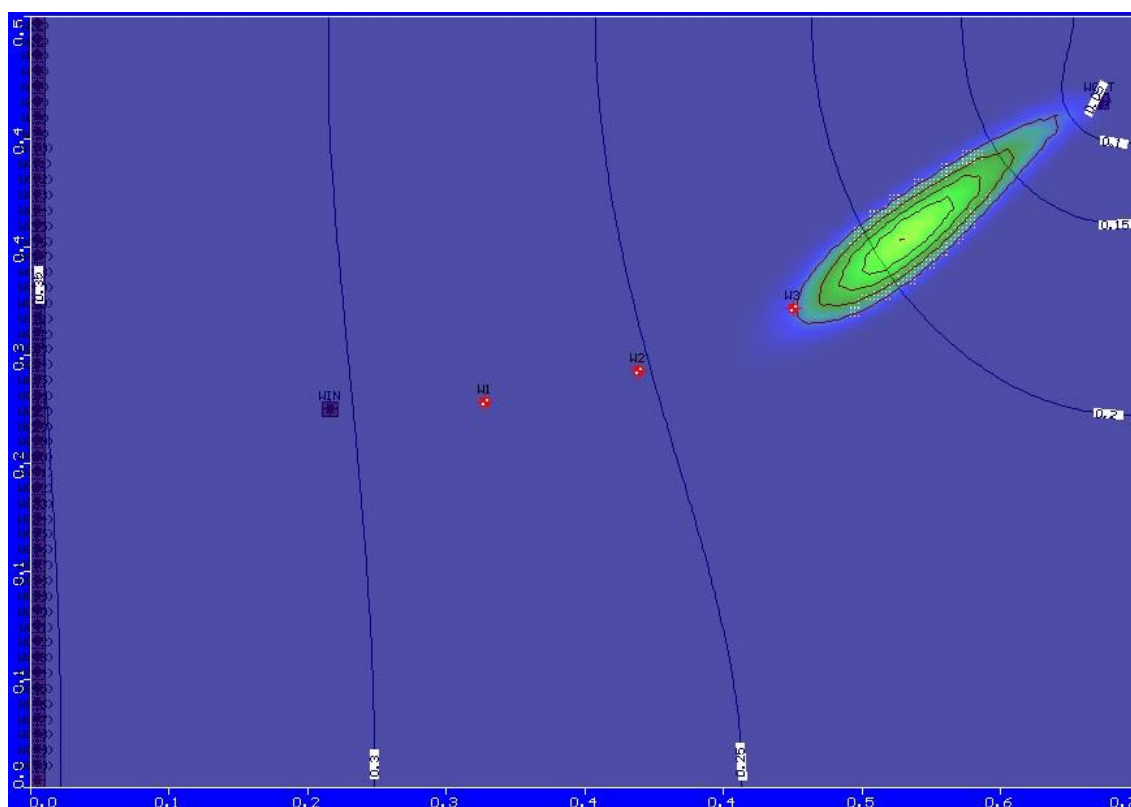
شکل (۴-۳۷) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز در زمان ($T=5 \text{ min}$)



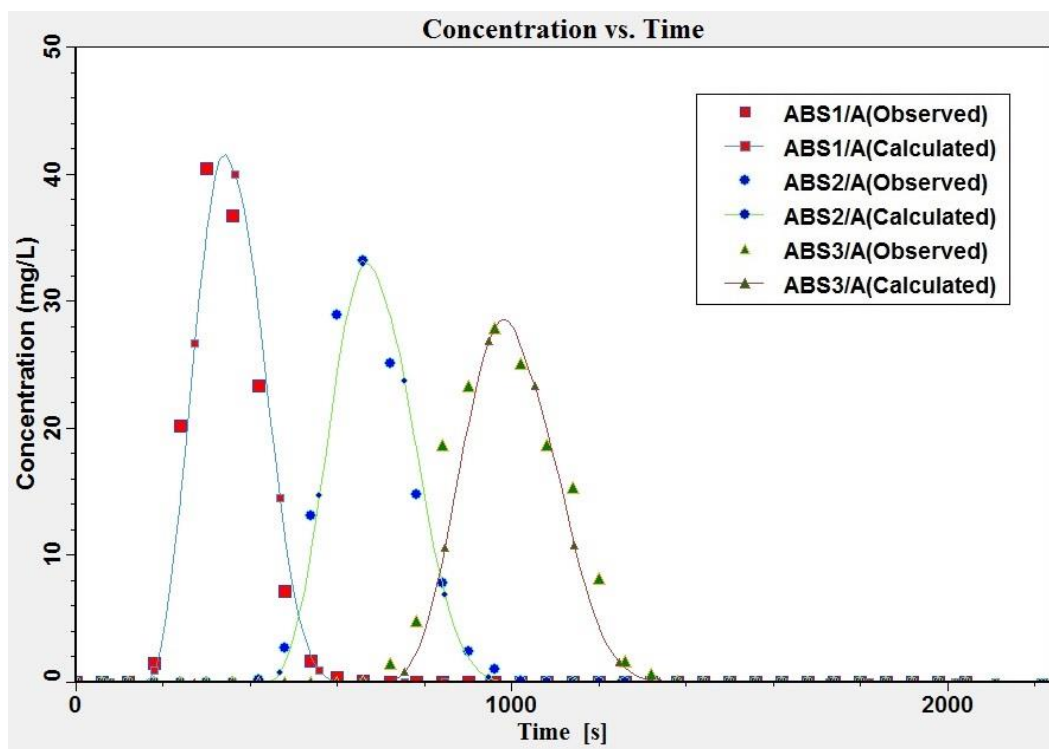
شکل (۴-۳۸) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز در زمان ($T=10 \text{ min}$)



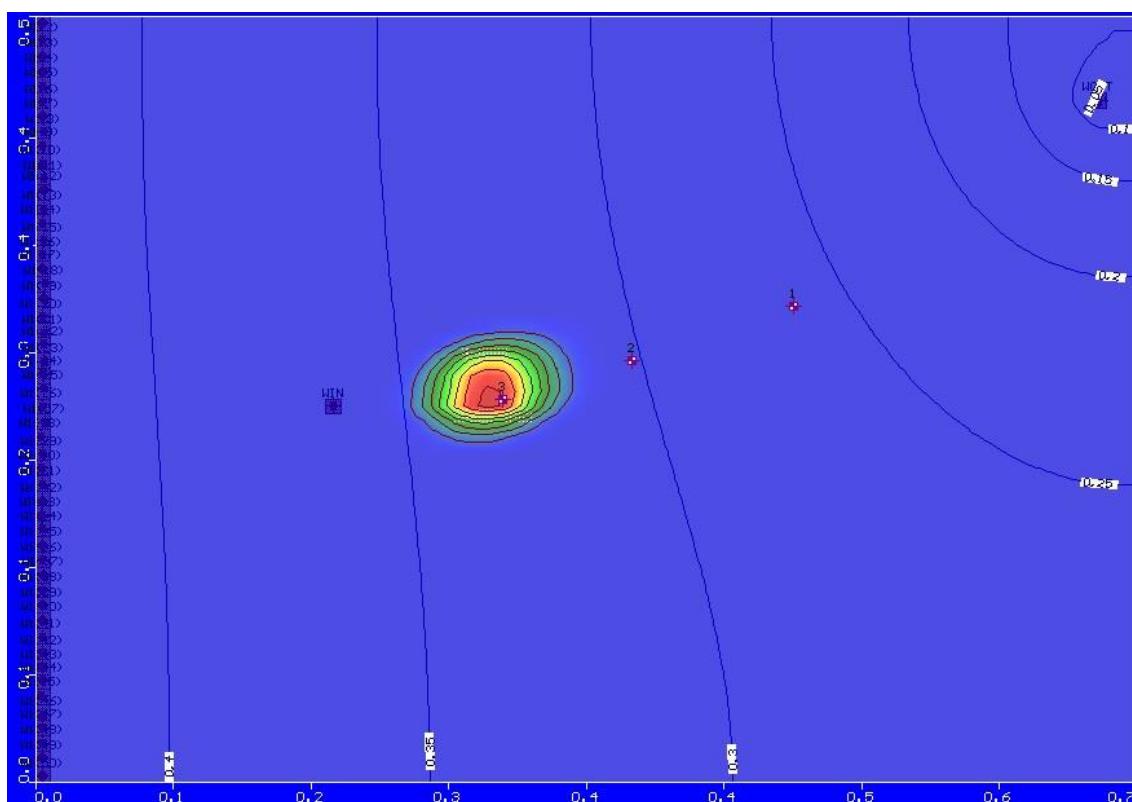
شکل (۴-۳۹) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز در زمان ($T=15\text{min}$)



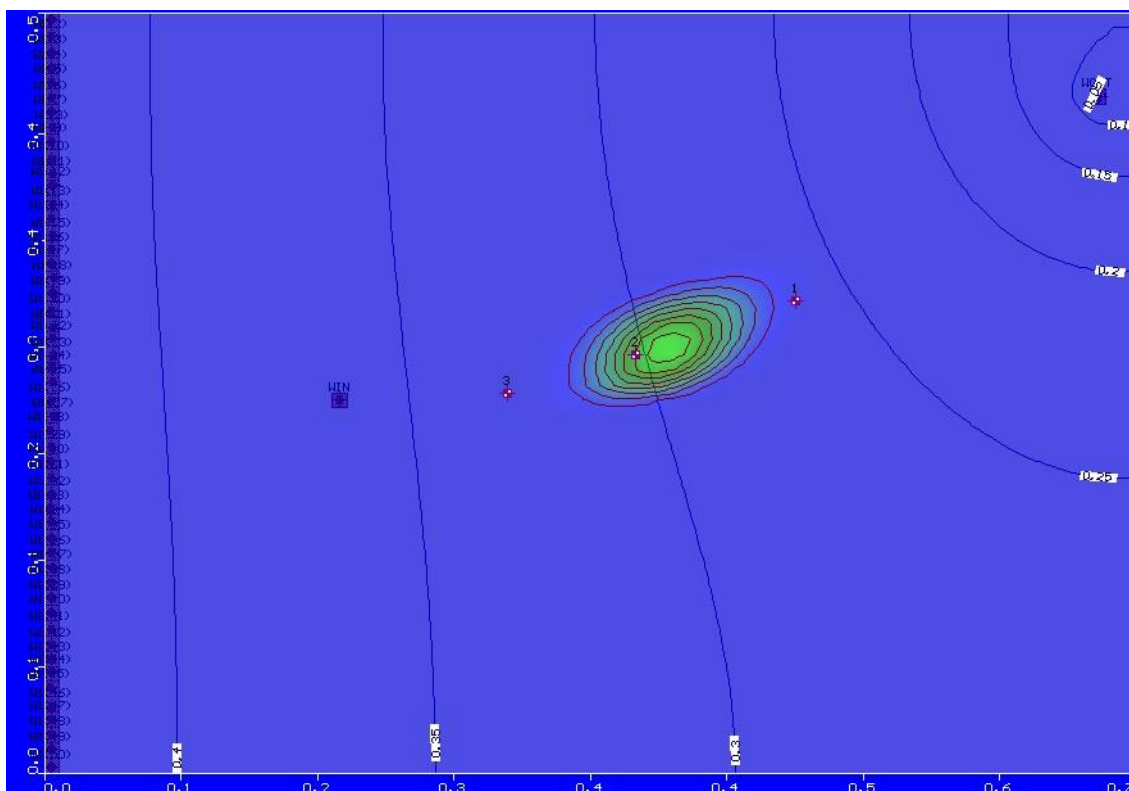
شکل (۴-۴۰) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز در زمان ($T=20\text{min}$)



شکل (۴-۴۱) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در حالت خروجی متمرکز

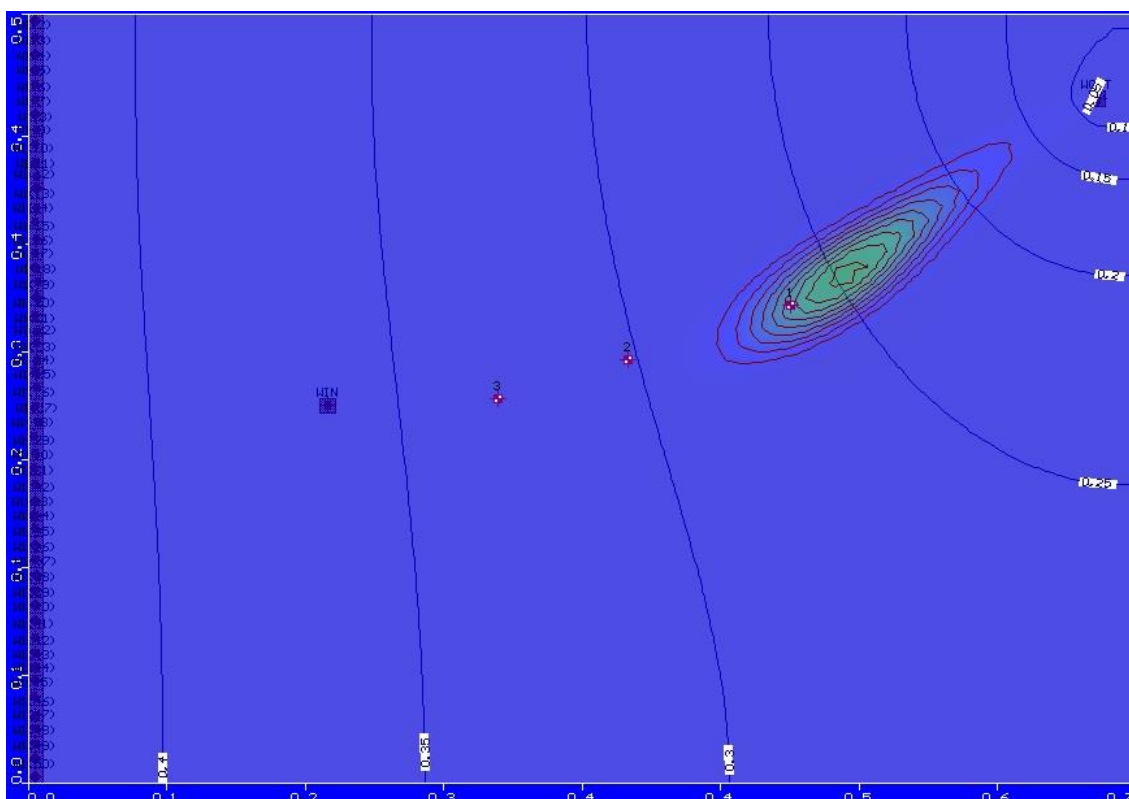


شکل (۴-۴۲) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز
در زمان (T=5 min)



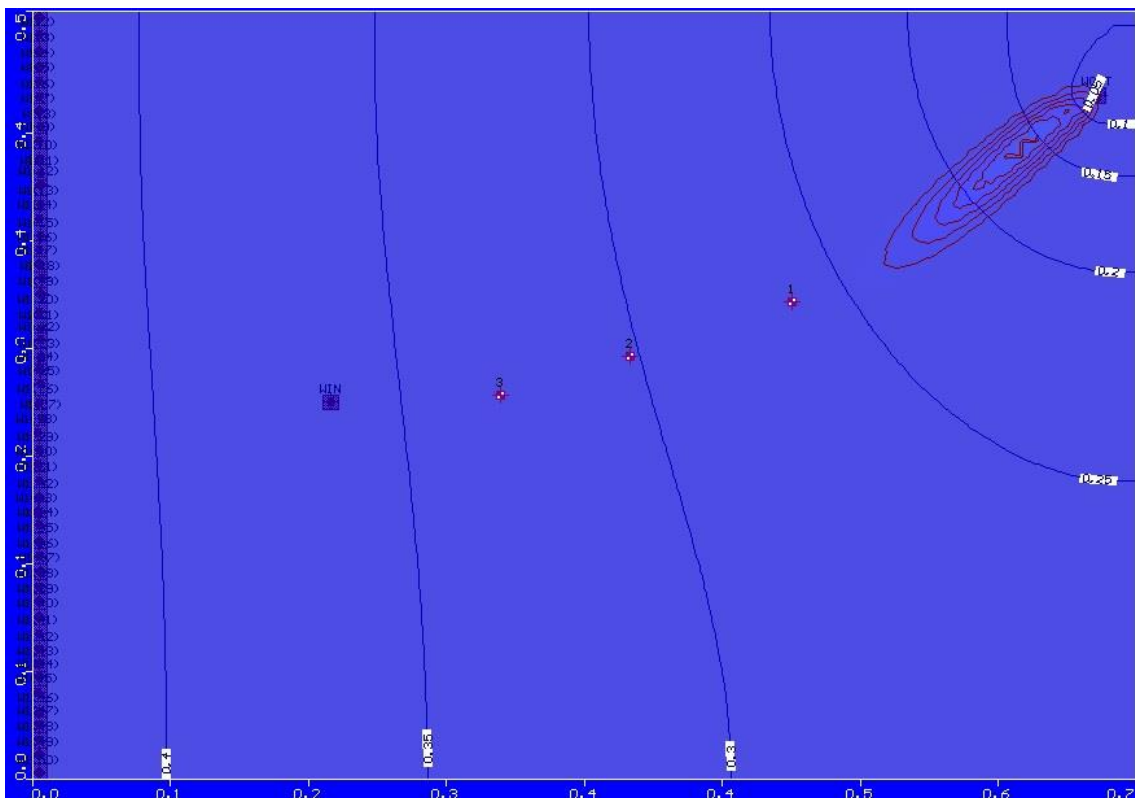
شکل (۴۳-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان ($T=10 \text{ min}$)



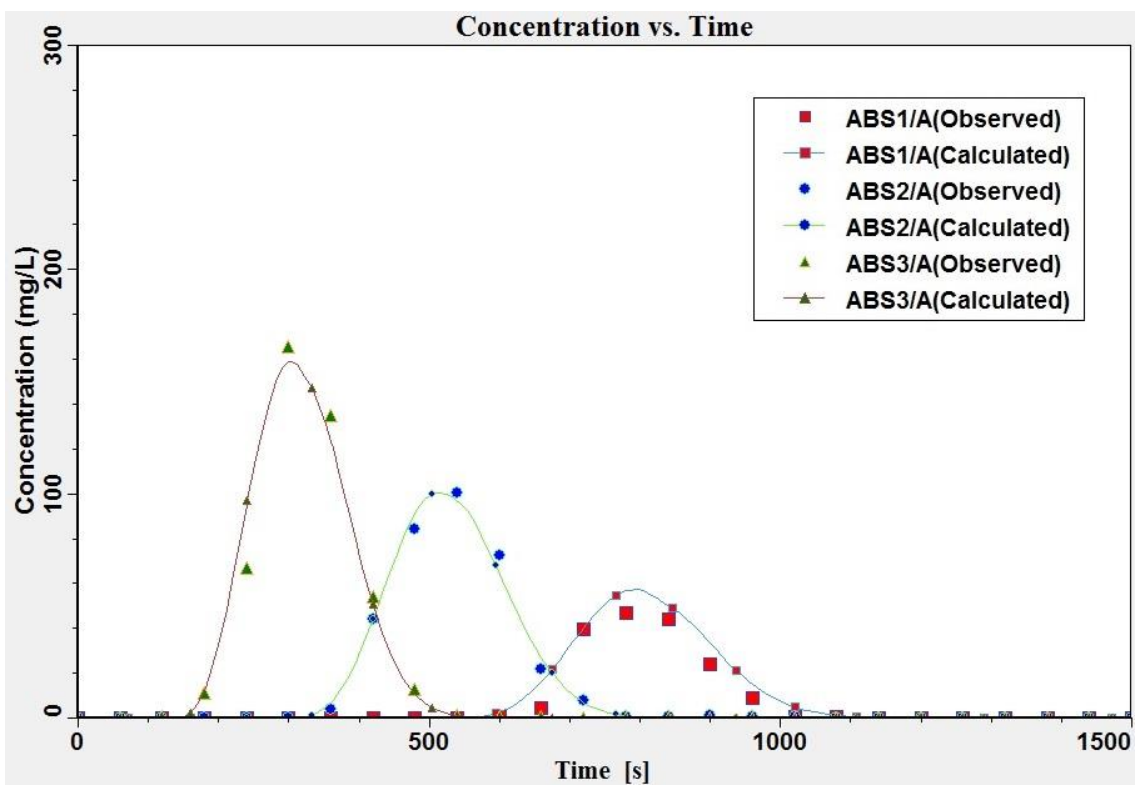
شکل(۴۴-۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان ($T=15 \text{ min}$)



شکل (۴-۴۵) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در حالت خروجی متمرکز

در زمان (T=۲۰ min)



شکل (۴-۴۶) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در حالت خروجی متمرکز

با مشاهده نتایج کسب شده است از شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی در نرم افزار ویژوال مادفلو می توان نتیجه گرفت که انتقال مبتنی بر روش جذب سطحی غیرتعدادی جنبشی مرتبه اول (به بیان بهتر روش تئوری فیلتراسیون کلاسیک CFT که حالت خاص آن می باشد) با توجه به تنظیمات ورودی مدل MT3DMS موجود نرم افزار ویژوال مادفلو توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات را در محیط های دوبعدی را دارد. همچنین روش پردازش تصویر قابلیت تشخیص غلظت محلول (و یا مخلوط) موجود در محیط شیشه ای را دارد. این قابلیت کمک بسیاری زیادی در شناسایی غلظت محلول (و یا مخلوط) محتوی در فلوم آزمایش در بسیاری پژوهش ها، بخصوص برای پژوهش های با محیط های متخلخل با شکل پیچیده تر و یا موانع در محیط بسیار کاربردی می باشد.

۴-۵-۲- نتایج مطالعه آزمایشگاهی و شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل

دوبعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی

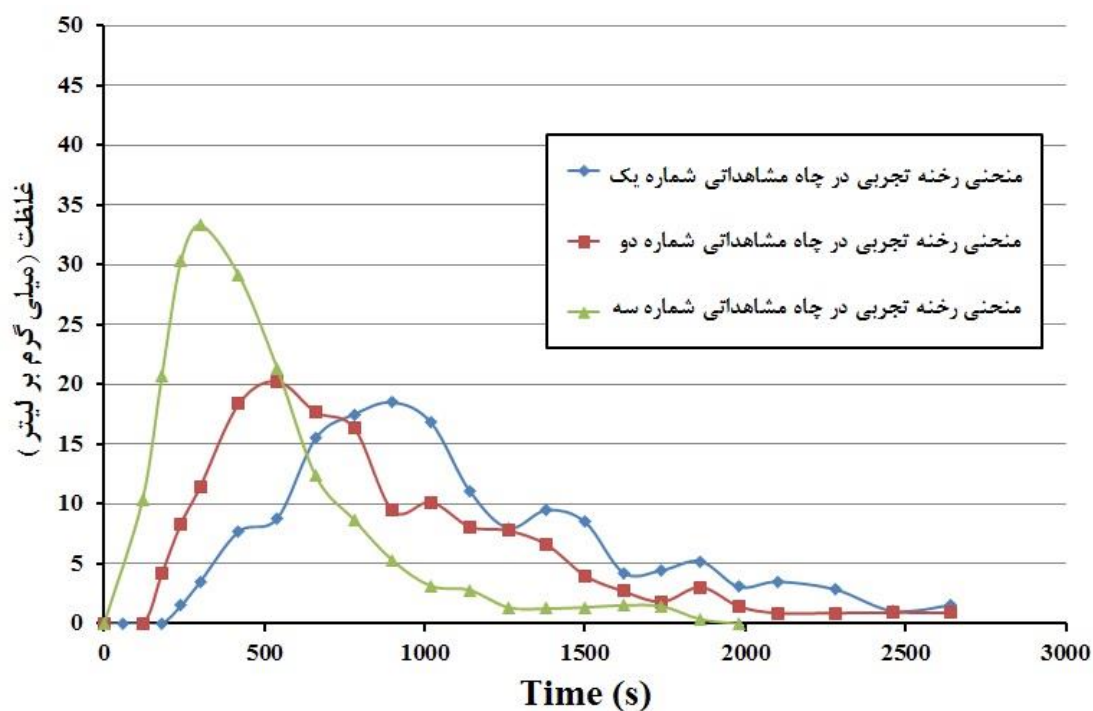
در این بخش ابتدا نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در محیط دوبعدی پر شده با ماسه شکسته معدنی ارائه شده است و سپس نتایج شبیه سازی این آزمایش در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو ارائه شده است.

۴-۵-۲-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری

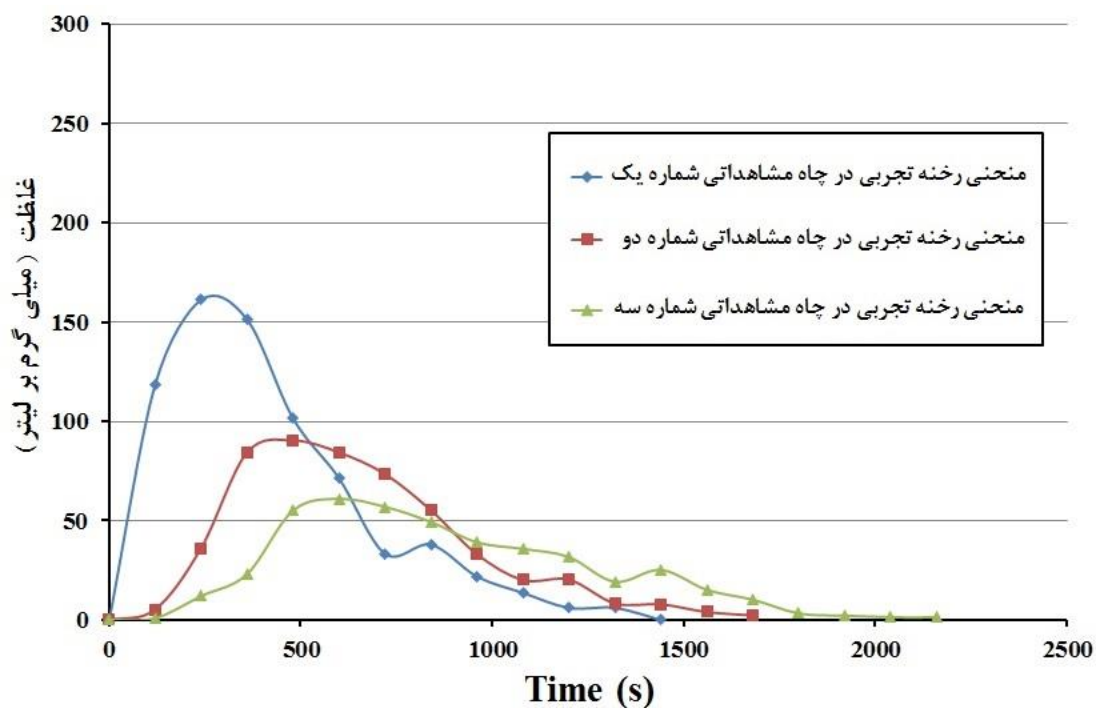
متشکل از ماسه شکسته معدنی

همانطور که در فصل قبل بیان گردید، برای مشخص کردن ضریب پراکندگی طولی آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط متخلخل دو بعدی صورت پذیرفت و پس از آن مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به محیط تزریق گردید. همزمان با تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات نمونه برداری از سه چاه مشاهداتی از قبل تعیین شده (توضیحات بخش (۳-۵-۲-۱)) انجام پذیرفت. برای مشخص کردن غلظت نمونه های تهیه شده از آزمایش محلول ردیاب از دستگاه اسپکتروفتومتر و برای نمونه ها تهیه شده از آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات از روش هضم آهن به کمک فنانتروپین کمک گرفته شد. در اشکال (۴-۴۷ و ۴-۴۸) نمودار منحنی های

رخنه تجری برای هر سه چاه مشاهداتی در هر دو آزمایش تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات ارائه شده است.



شکل (۴-۴۷) نمودار منحنی های رخنه تجری در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب



شکل (۴-۴۸) نمودار منحنی های رخنه تجری در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات

۴-۵-۲-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی با بستری متشکل

از ماسه شکسته معدنی در نرم افزار ویژوال مادفلو

در ادامه با توجه مطالب گفته شده قبلی در این پایان نامه شبیه سازی این آزمایش ها در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت. در هنگام شبیه سازی در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو در هنگام مدل کردن محلول ردیاب برای پیدا کردن ضریب پراکندگی طولی شبیه سازی انتقال بدون مکانسیم جذب مدل گردید. در اینجا نیز ابتدا با یک حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی، عمل شبیه سازی آزمایش انتقال محلول ردیاب مدل گردید و سپس با استفاده از واسنجی به روش تحلیل حساسیت مقدار مربعات خطا محاسبه شده است. در جدول (۴-۲۴) مجموع محاسبات واسنجی برای محاسبه ضریب پراکندگی طولی با استفاده از آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط متخلخل دو بعدی و در جدول (۴-۲۵) مجموع محاسبات برای محاسبه ضریب چسبندگی با استفاده از آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل دو بعدی به کمک واسنجی به روش تحلیل حساسیت ارائه شده است.

حال با داشتن مقادیر ضریب پراکندگی طولی و چسبندگی برای هر آزمایش عمل شبیه سازی در نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت و خروجی های نرم افزار ویژوال مادفلو شامل نحوه حرکت محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید و همچنین نمودار شامل منحنی رخنه محاسباتی و تجربی همزمان با هم در یک نمودار در اشکال (۴-۴۹ تا ۴-۵۵) ارائه شده است.

جدول (۴-۲۴) مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب پراکندگی طولی متفاوت

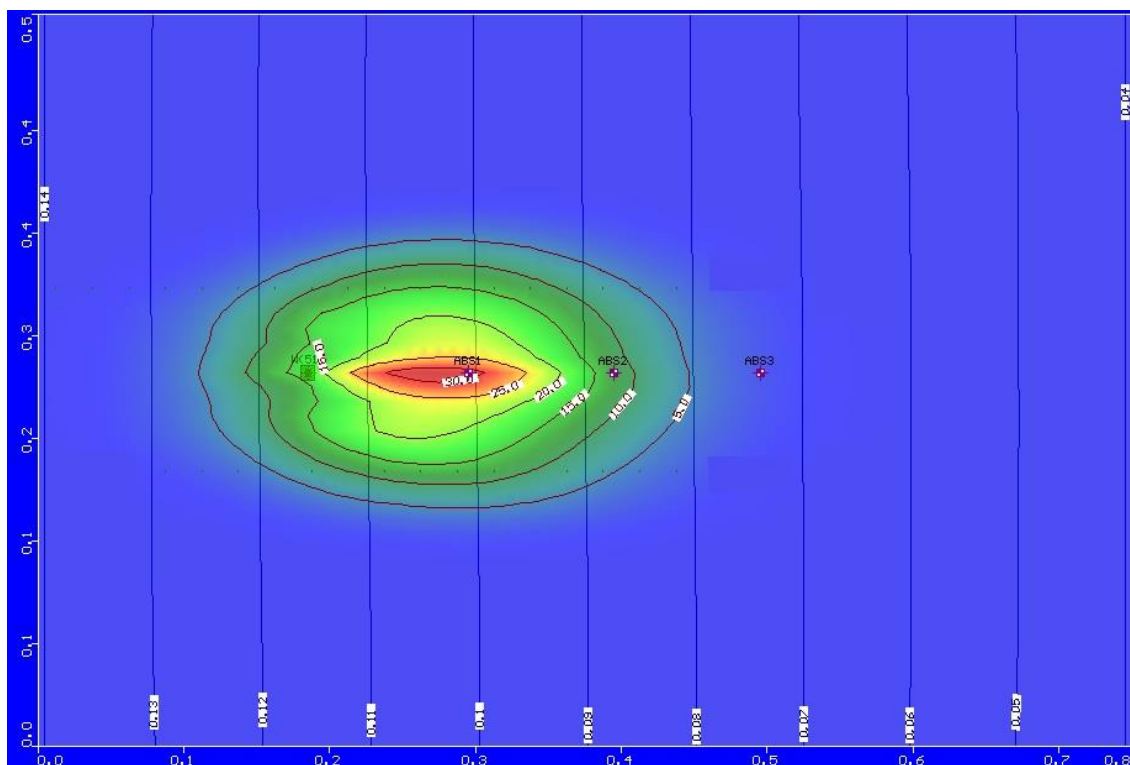
برای آزمایش تزریق محلول ردیاب برای هر سه چاه مشاهداتی

مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری				
$\alpha = 0.002$	$\alpha = 0.003$	$\alpha = 0.004$	$\alpha = 0.006$	$\alpha = 0.008$
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
0.04	0.30	0.86	2.60	4.57
0.04	1.44	2.93	4.95	6.35
17.02	10.43	5.20	0.36	1.74
52.51	13.71	3.68	28.40	75.84
117.25	15.93	8.07	77.12	166.09
209.92	33.61	9.64	79.15	172.60
278.17	74.68	22.62	45.88	105.85
369.34	111.85	25.45	6.83	41.99
261.01	64.12	11.41	21.79	64.96
241.07	82.03	38.85	39.88	65.73
95.64	23.31	13.34	34.40	62.53
95.30	32.68	11.19	4.82	11.34
63.04	30.99	16.98	9.41	10.62
10.29	3.68	3.09	8.14	14.69
3.34	0.51	1.23	5.08	9.11
3.75	3.32	3.18	2.52	1.84
3.32	0.75	0.58	1.16	1.56
14.89	7.03	4.05	3.12	3.85
3.90	0.91	0.35	1.19	2.08
7.25	3.39	1.86	1.78	2.51
6.49	3.67	2.03	1.17	1.40
1.49	0.72	0.28	0.35	0.78
2.91	2.05	1.22	0.40	0.29
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
1857.96	521.10	188.10	380.50	828.33

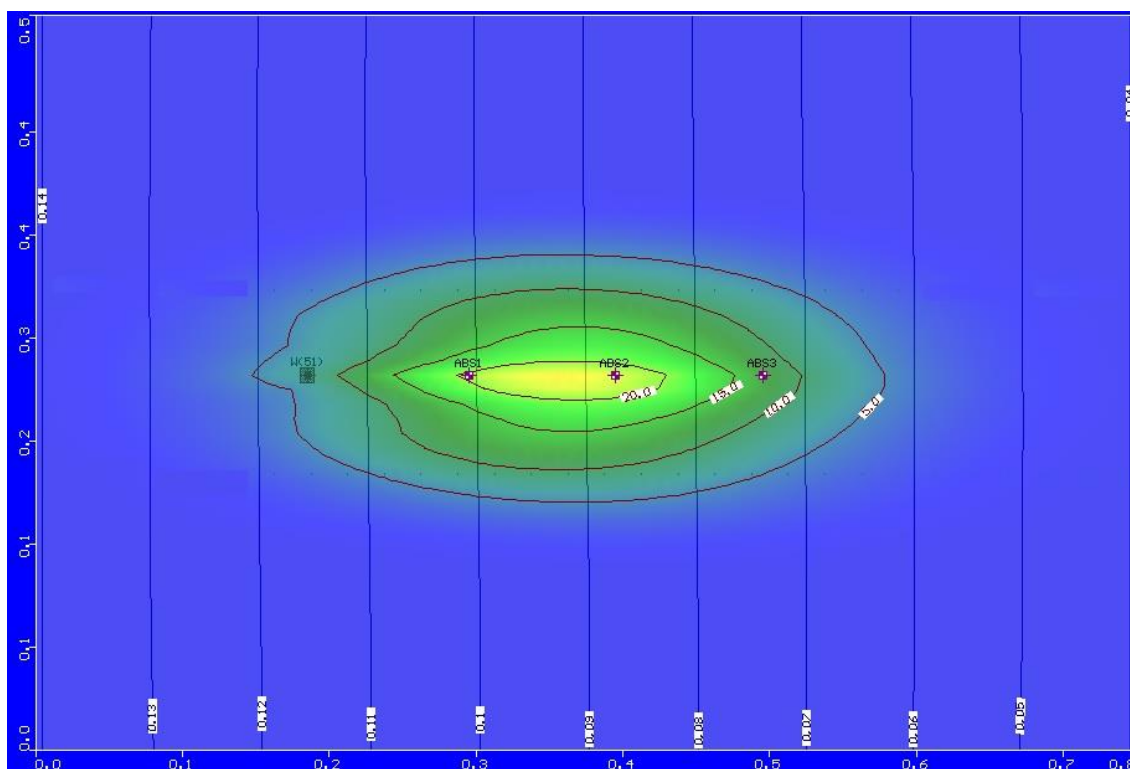
جدول (۴-۲۵) مجموع محاسبات مقدار مربعات خطا برای هر یک از منحنی رخنه محاسباتی برای ضرایب چسبندگی متفاوت برای

آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات برای هر سه چاه مشاهداتی

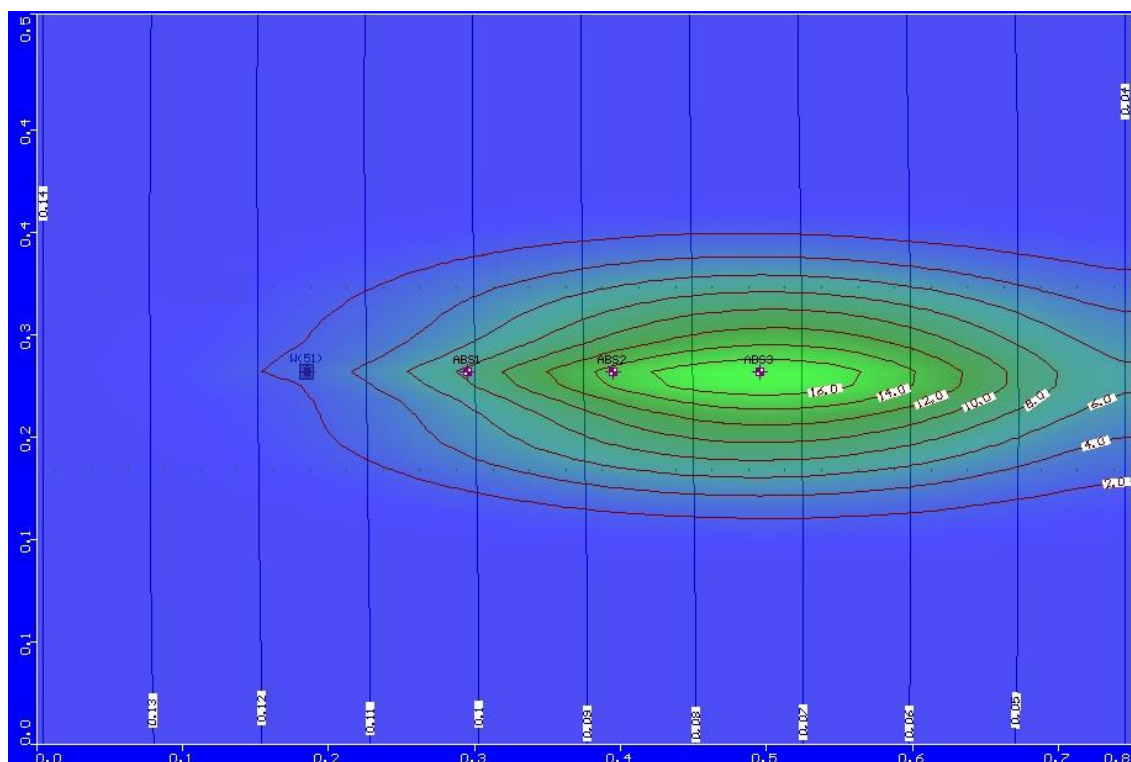
مقدار مربعات خطا در هر گام زمانی نمونه گیری				
$\beta = 0.00015$	$\beta = 0.00027$	$\beta = 0.0003$	$\beta = 0.00033$	$\beta = 0.00036$
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2168.34	2200.14	2232.00	2263.92	2295.88
103.07	94.04	93.14	100.07	114.46
53.71	68.37	109.48	175.11	263.51
262.58	175.04	135.24	138.51	180.98
156.29	63.80	31.85	53.37	122.02
476.51	317.47	225.56	191.58	207.43
280.60	200.56	178.30	204.26	270.22
316.06	178.16	92.22	49.04	40.82
143.22	65.60	24.90	13.63	25.63
15.75	11.78	28.94	61.98	106.68
69.06	33.18	14.06	7.69	10.88
70.72	93.22	121.63	153.71	187.77
19.84	22.15	29.09	39.11	51.03
9.87	9.56	12.09	16.49	22.03
24.05	15.84	10.27	6.61	4.33
12.70	8.19	5.17	3.21	2.00
6.67	4.22	2.61	1.57	0.94
مجموع کل مربعات خطا برای هر ضریب پراکندگی				
4189.06	3561.30	3346.55	3479.87	3906.62



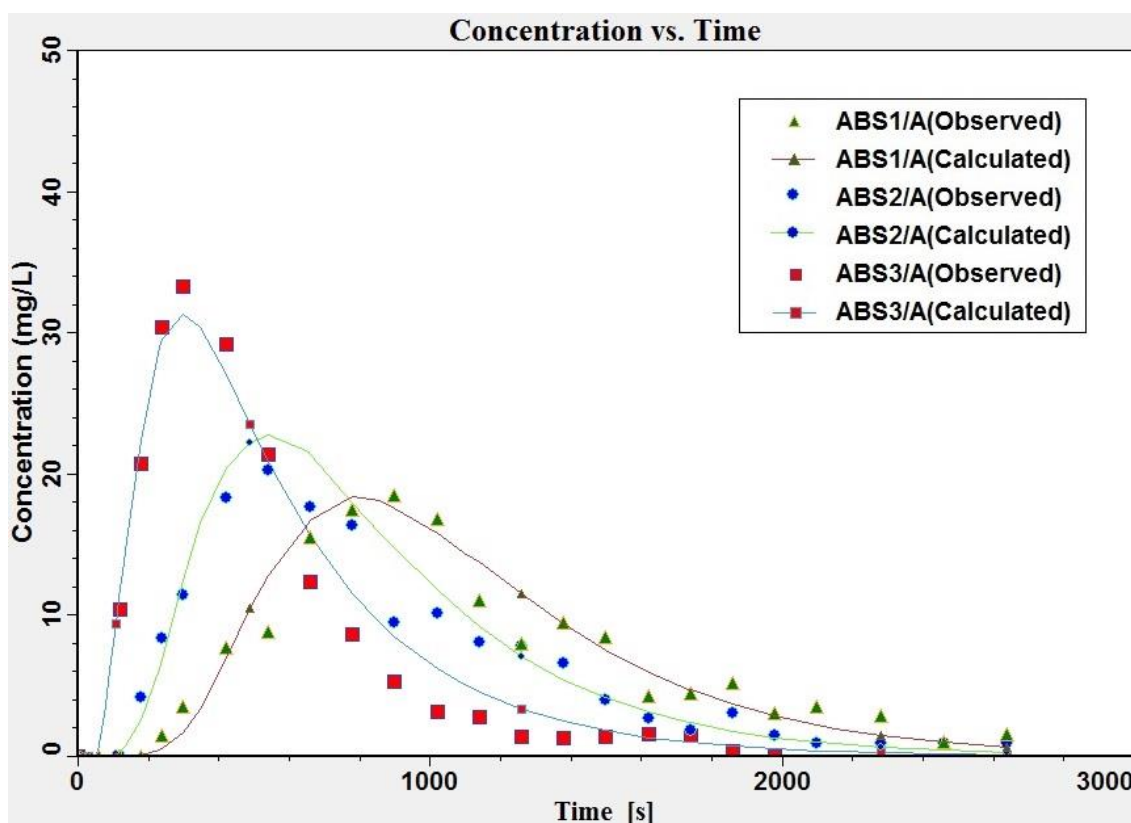
شکل (۴-۴۹) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=5 \text{ min}$)



شکل (۴-۵۰) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=9 \text{ min}$)

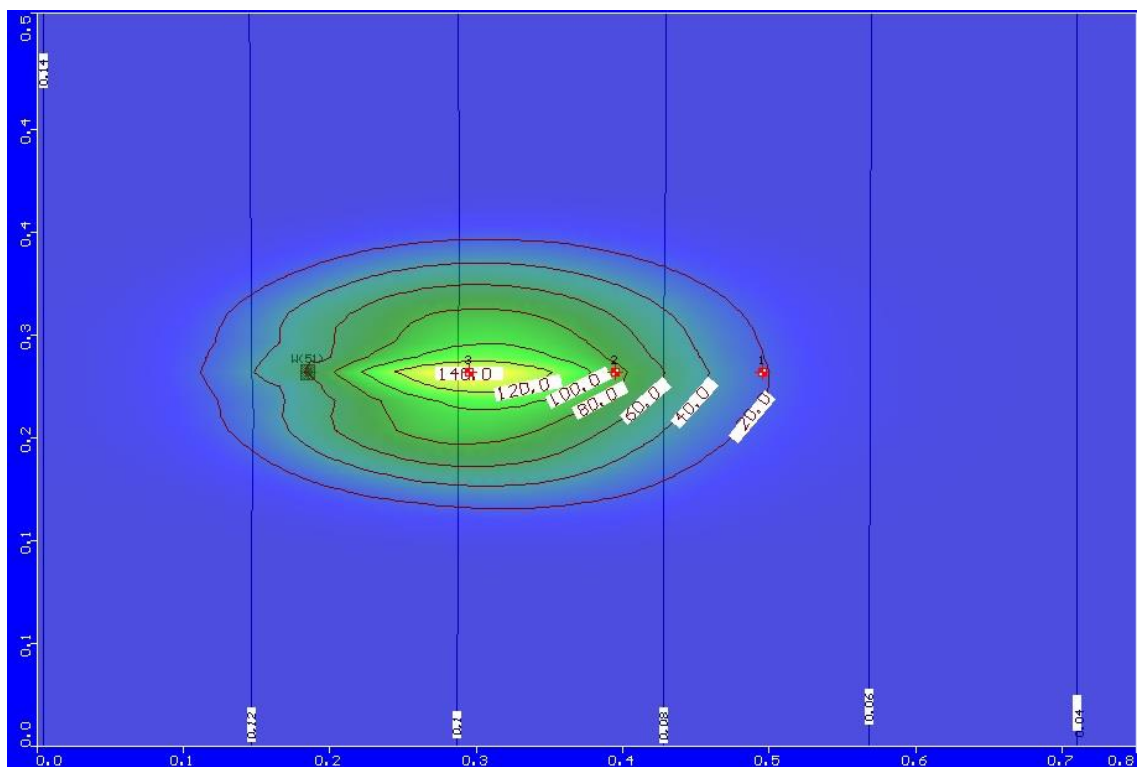


شکل (۴-۵۱) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=15 \text{ min}$)

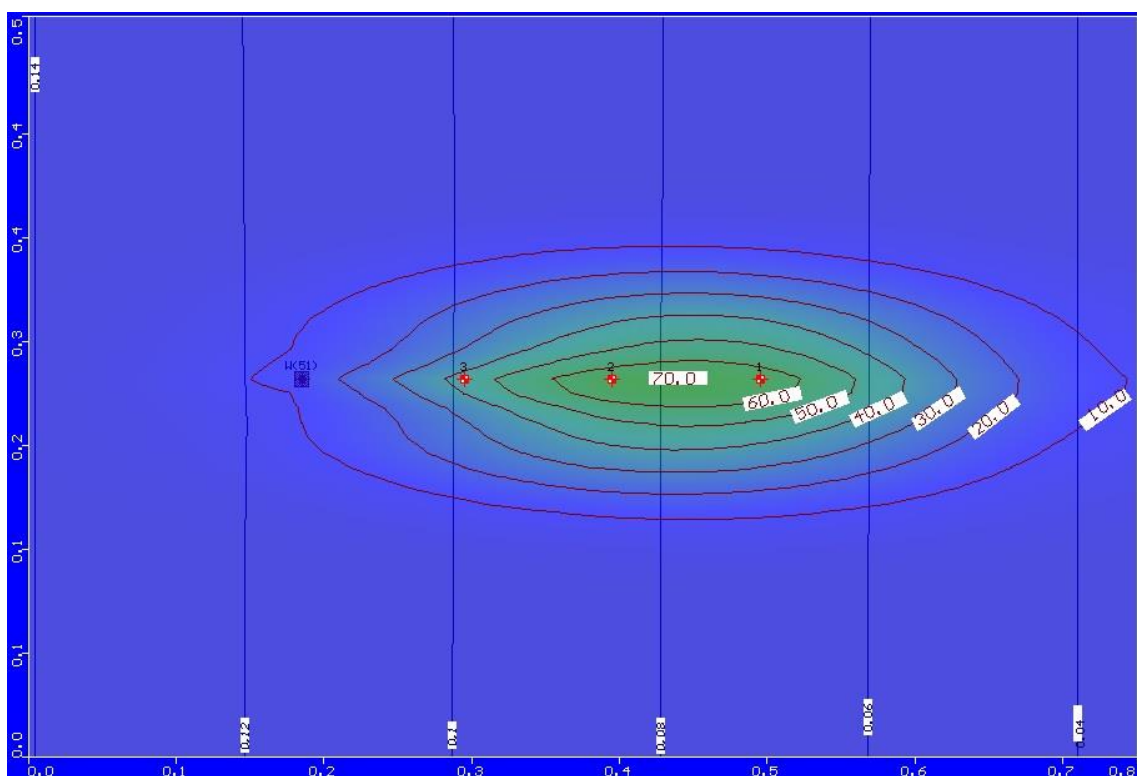


شکل (۴-۵۲) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره

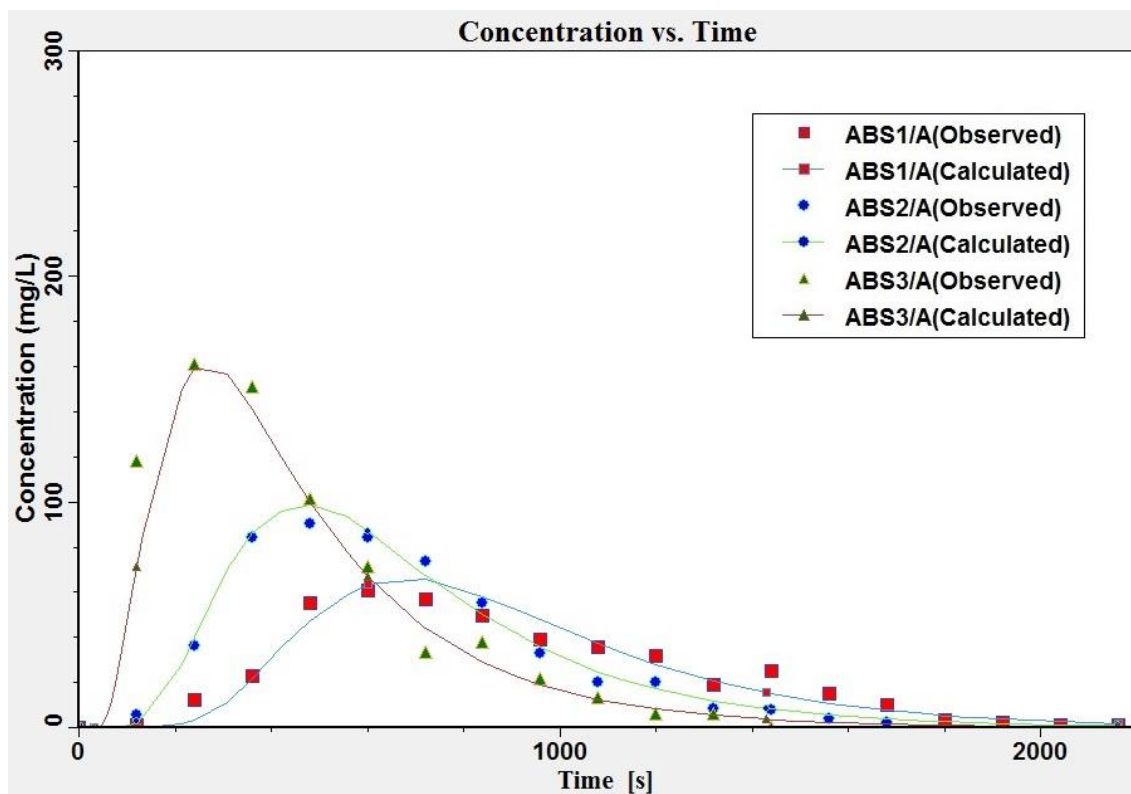
۱، ۲ و ۳ برای آزمایش انتقال محلول ردیاب



شکل (۴-۵۳) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=6 \text{ min}$)



شکل (۴-۵۴) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=12 \text{ min}$)



شکل (۴-۵۵) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات

با مشاهده نتایج کسب شده است از شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل دوبعدی در نرم افزار ویژوال مادفلو می توان نتیجه گرفت که انتقال مبتنی بر مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول (به بیان بهتر روش تئوری فیلتراسیون کلاسیک CFT که حالت خاص آن می باشد) با توجه به تنظیمات ورودی مدل عددی MT3DMS در نرم افزار ویژوال مادفلو توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را در محیط های دو بعدی بستر ماسه شکسته معدنی را نیز دارد.

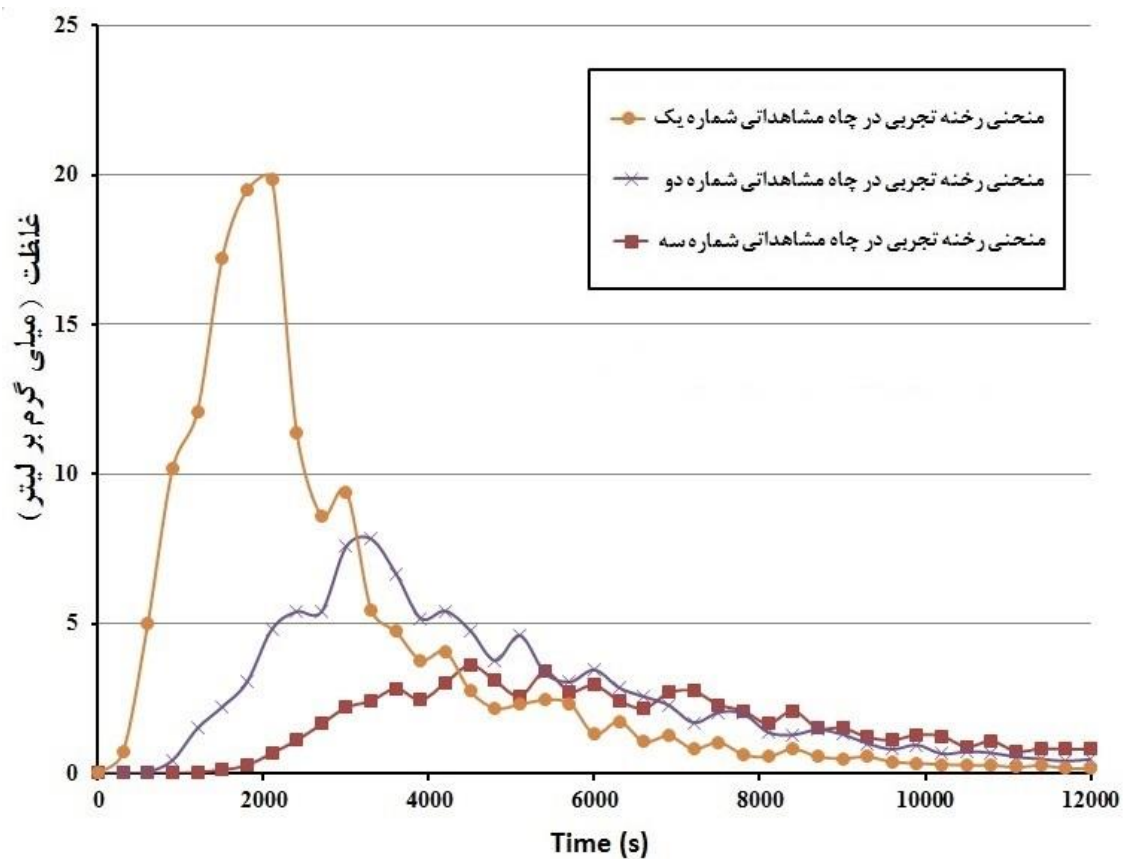
۴-۶- نتایج آزمایش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی

در این بخش نیز ابتدا نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید در محیط سه بعدی پر شده با ماسه شکسته معدنی ارائه شده است و سپس نتایج شبیه سازی این آزمایش در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویزوال مادفلو ارائه شده است.

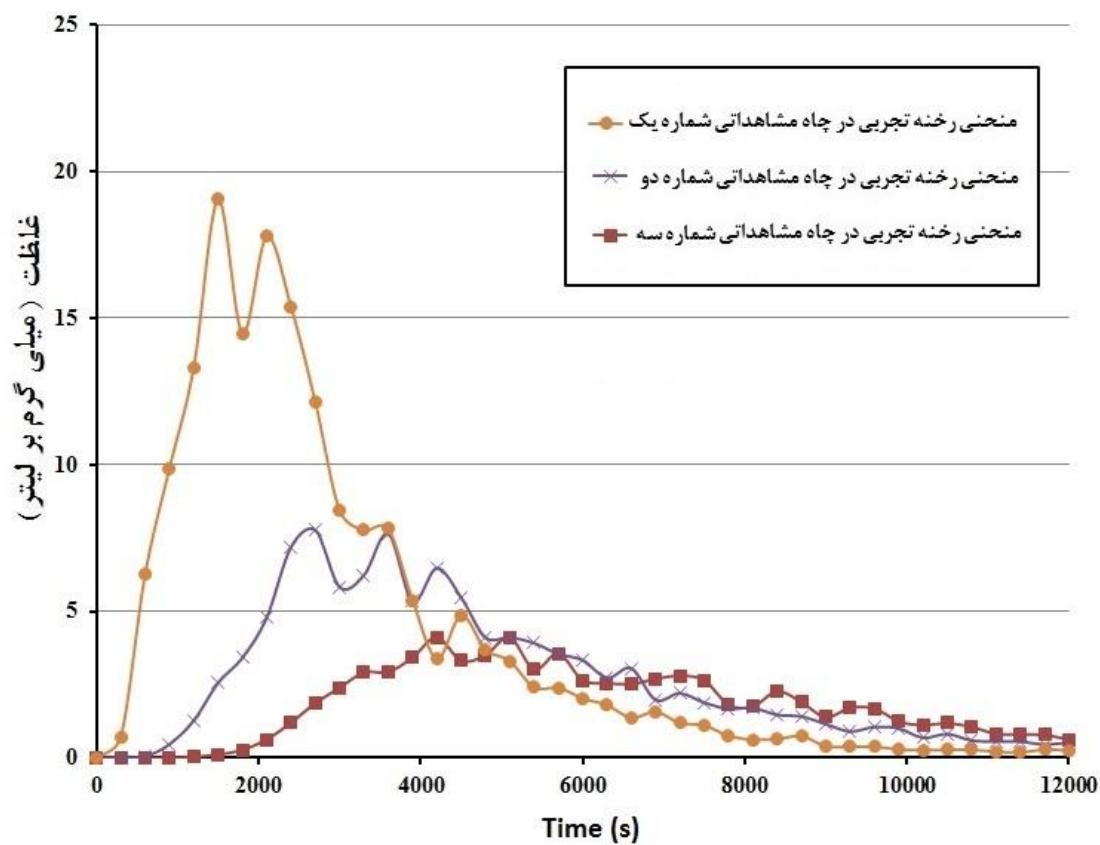
۴-۶-۱- نتایج آزمایشگاهی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی با بستری متشکل

از ماسه شکسته معدنی

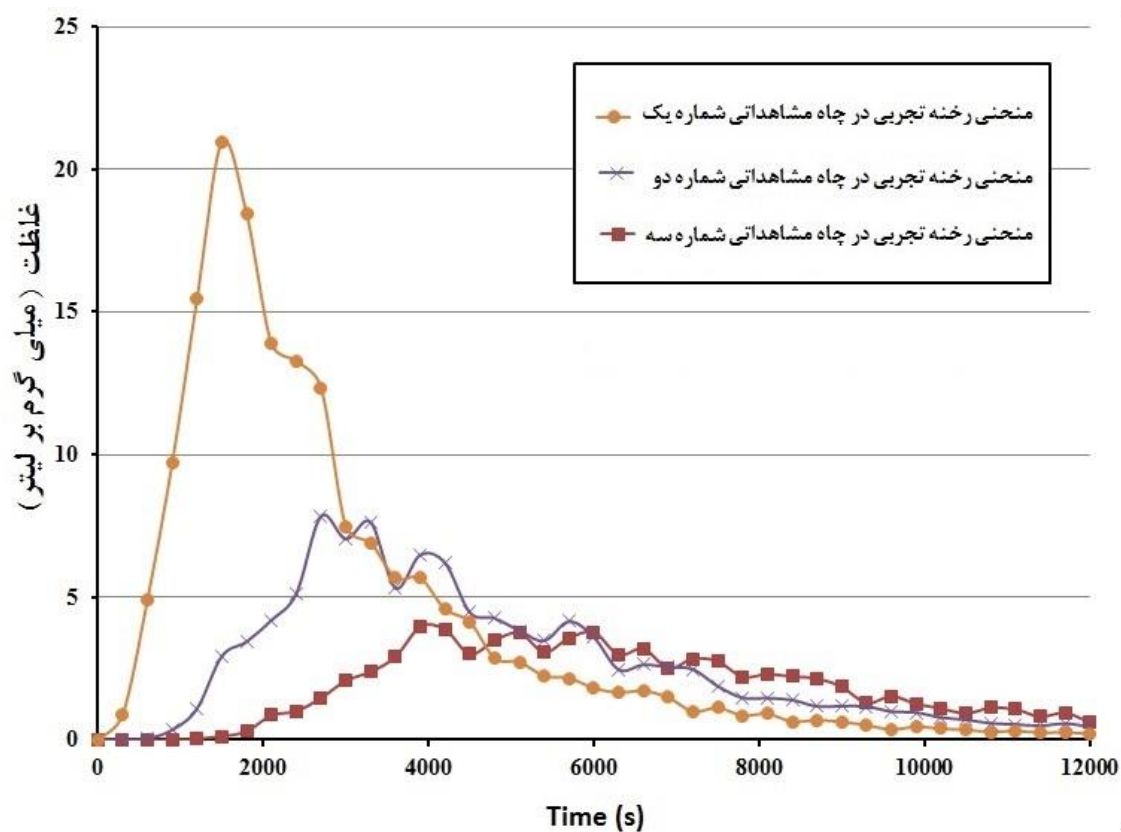
مبتنی بر دستورالعمل ارائه شده در بخش (۳-۵-۳-۱) این پژوهش، برای مشخص کردن ضریب پراکندگی طولی از آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط متخلخل سه بعدی با بستری متشکل از ماسه شکسته معدنی کمک گرفته شد و پس از آن مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید به محیط سه بعدی تزریق گردید. همزمان با تزریق محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات عمل نمونه برداری از سه چاه مشاهداتی در سه ارتفاع متفاوت که از قبل تعیین شده (توضیحات بخش (۳-۵-۳-۱)) صورت پذیرفت. برای مشخص کردن غلظت نمونه های تهیه شده از آزمایش محلول ردیاب از دستگاه اسپکتروفتومتر و برای نمونه ها تهیه شده از آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات از روش هضم آهن به کمک فنانتروлін کمک گرفته شد. در اشکال (۴-۵۶ و ۴-۵۸) نمودار منحنی های رخنه تجری برای هر سه چاه مشاهداتی در سه لایه اندازه گیری شده برای هر دو آزمایش انتقال محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات ارائه شده است. همانطور که در هر شکل (۴-۵۹ تا ۴-۶۱) مشاهده می شود، بین غلظت های نمونه ها اندازه گیری شده پراکنش وجود دارد که دلیل آن را در دو بخش می توان تقسیم نمود، یکی به سبب دقت روش اندازه گیری غلظت در هر دو روش اندازه گیری (روش اندازه گیری غلظت نمونه های محلول ردیاب با دستگاه اسپکتروفتومتر و همچنین روش هضم آهن به کمک فنانتروлін برای نمونه های نانوذرات) می باشد و بخشی دیگر به سبب تاخیر و تقدم زمانی در نمونه گیری در زمان برداشت نمونه ها می باشد.



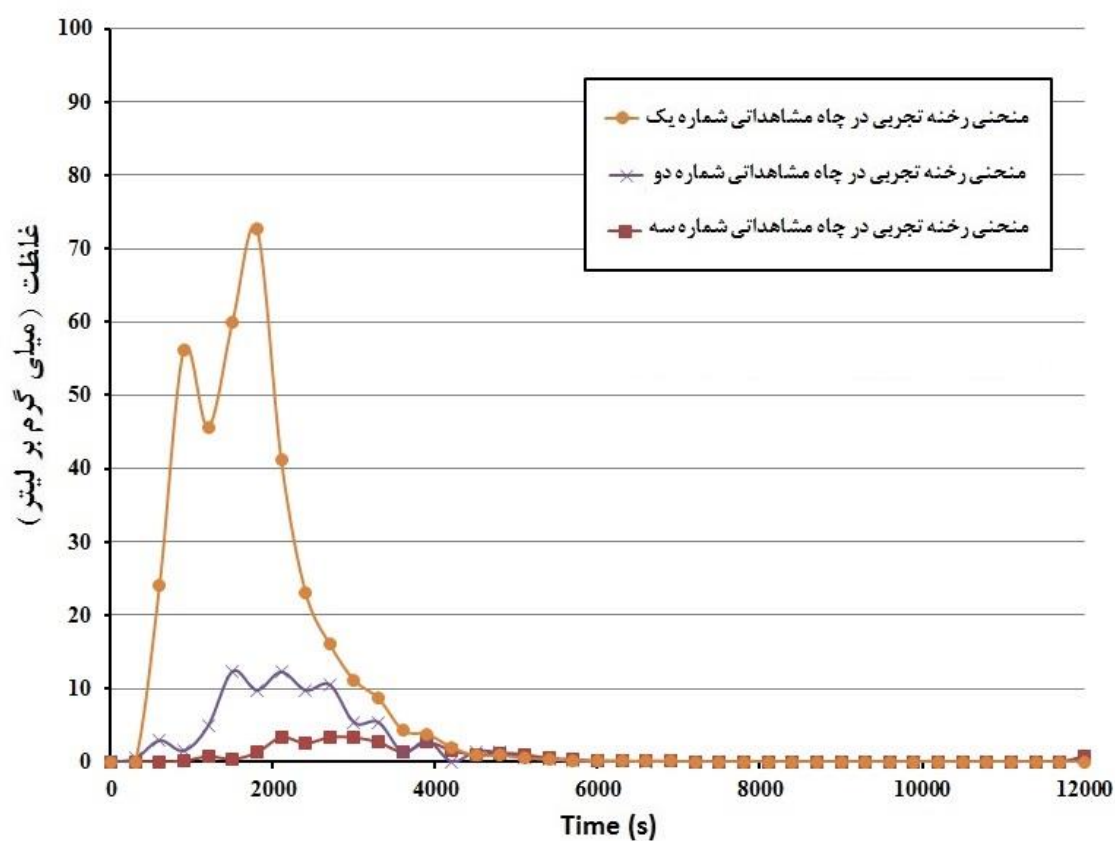
شکل (۴-۵۶) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب در لایه بالایی



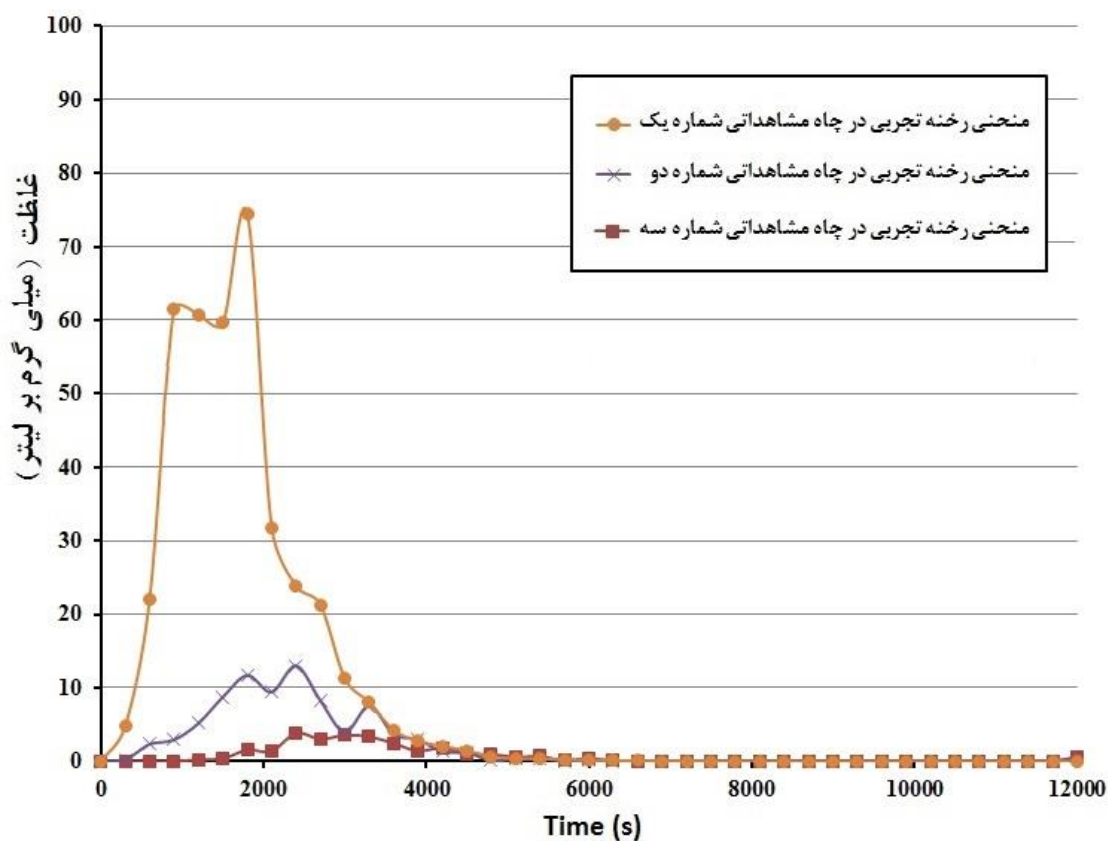
شکل (۴-۵۷) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب در لایه میانی



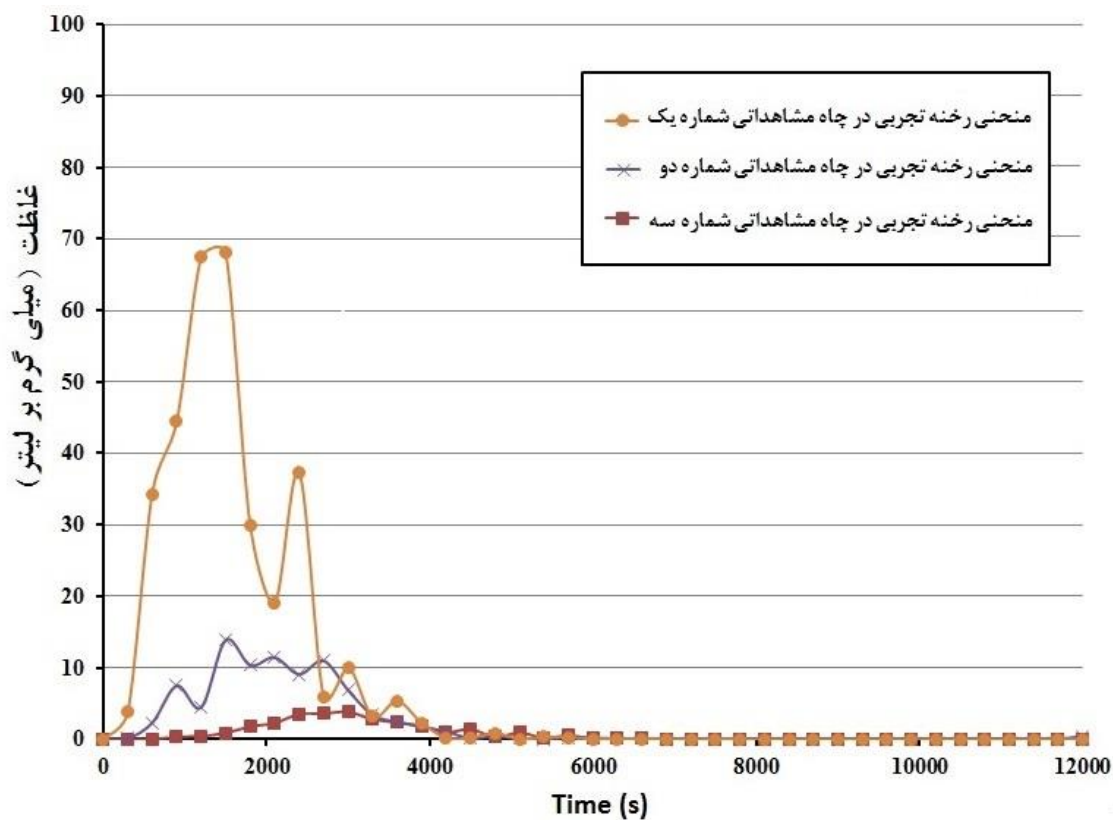
شکل (۴-۵۸) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق محلول ردیاب در لایه زیرین



شکل (۴-۵۹) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در لایه بالایی



شکل (۴-۶۰) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در لایه میانی



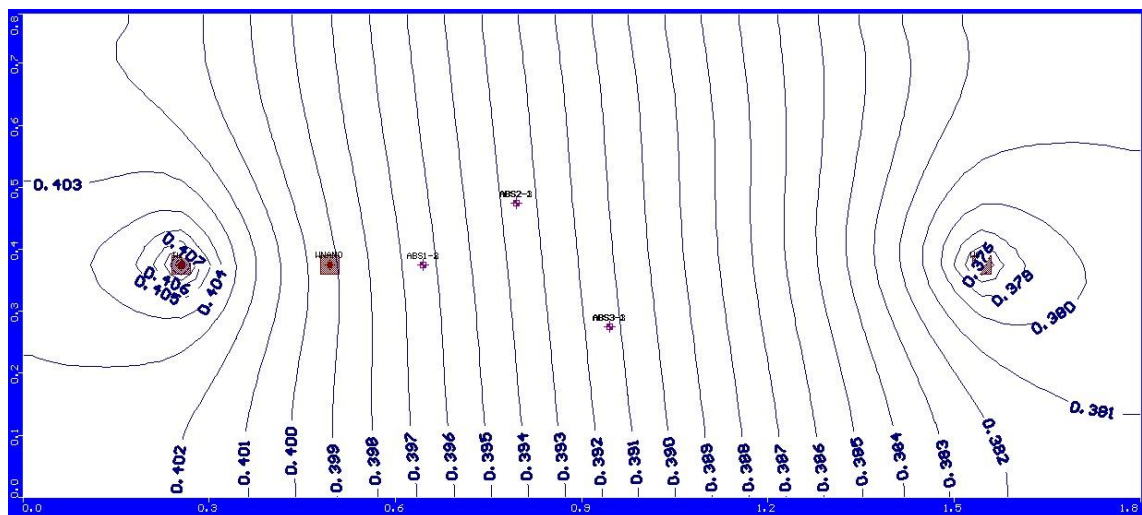
شکل (۴-۶۱) نمودار منحنی های رخنه تجربی در سه چاه مشاهداتی در آزمایش تزریق مخلوط نانوذرات در لایه زیرین

۴-۶-۲- نتایج شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی با بستری متشکل از

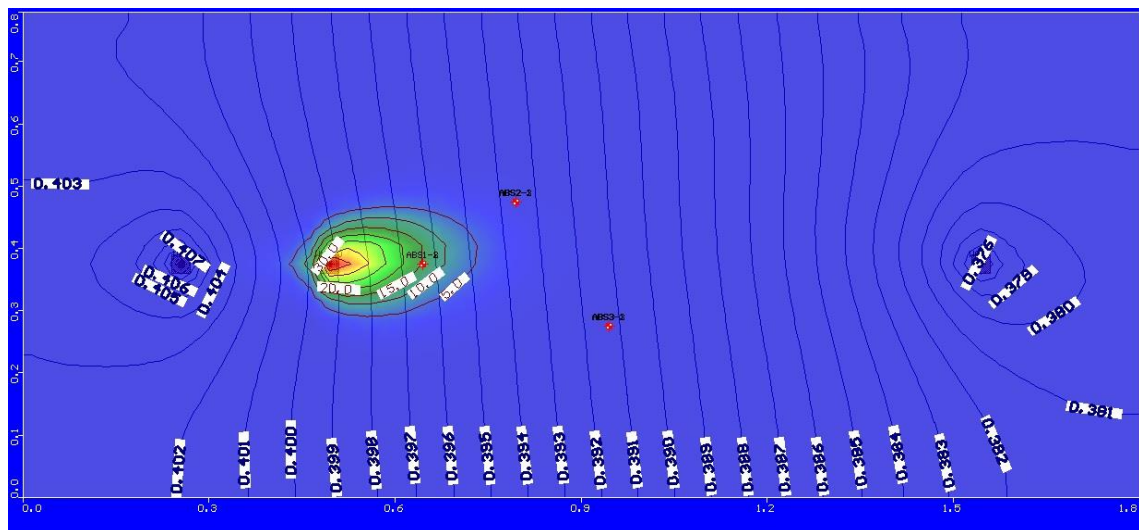
ماسه شکسته معدنی در نرم افزار ویژوال مادفلو

در آخرین بخش این قسمت با توجه دستورالعمل بیان شده در بخش (۴-۵-۳-۲) پژوهش، شبیه سازی این آزمایش ها در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت. در هنگام شبیه سازی در محیط نرم افزار ویژوال مادفلو در هنگام مدل کردن محلول ردیاب برای پیدا کردن ضریب پراکندگی طولی شبیه سازی انتقال بدون مکانسیم جذب مدل گردید. در اینجا نیز ابتدا با یک حدس اولیه برای ضریب پراکندگی طولی، عمل شبیه سازی آزمایش انتقال محلول ردیاب مدل گردید و سپس با استفاده از واسنجی به روش تحلیل حساسیت مقدار مربعات خطا محاسبه شده است. بهترین مقدار برای ضریب پراکندگی طولی، مقدار $0/1$ متر محاسبه شد. سپس با داشتن مقدار ضریب پراکندگی طولی، مقدار ضریب چسبندگی با استفاده از آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی به کمک واسنجی به روش تحلیل حساسیت مشابه قبل تعیین شد. مقدار ضریب چسبندگی مناسب در حدود $(1/s) 0/00035$ محاسبه گردید (به دلیل محدودیت تعداد صفحات پژوهش از بیان نمودن ریز محاسبات در این بخش خودداری شده است).

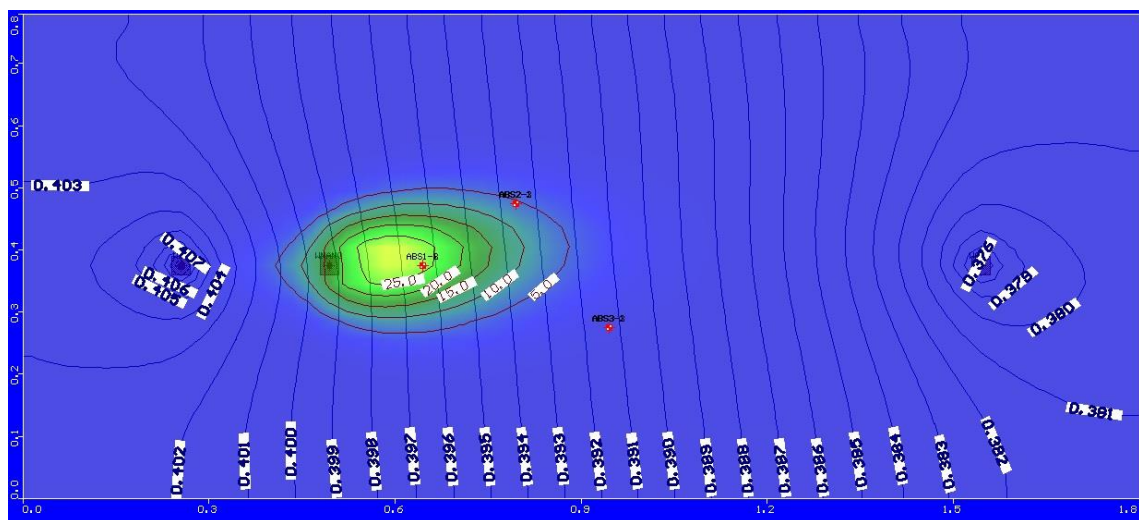
حال با داشتن مقادیر ضریب پراکندگی طولی و چسبندگی برای هر آزمایش عمل شبیه سازی در نرم افزار ویژوال مادفلو صورت پذیرفت و خروجی های نرم افزار ویژوال مادفلو شامل خطوط تراز هیدرولیکی در کل سطح محیط سه بعدی در لایه بالایی، نحوه حرکت محلول ردیاب و مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید و همچنین نمودارهای شامل منحنی رخنه محاسباتی و تجربی همزمان با هم در یک نمودار در اشکال (۴-۶۲ تا ۴-۷۴) ارائه شده است.



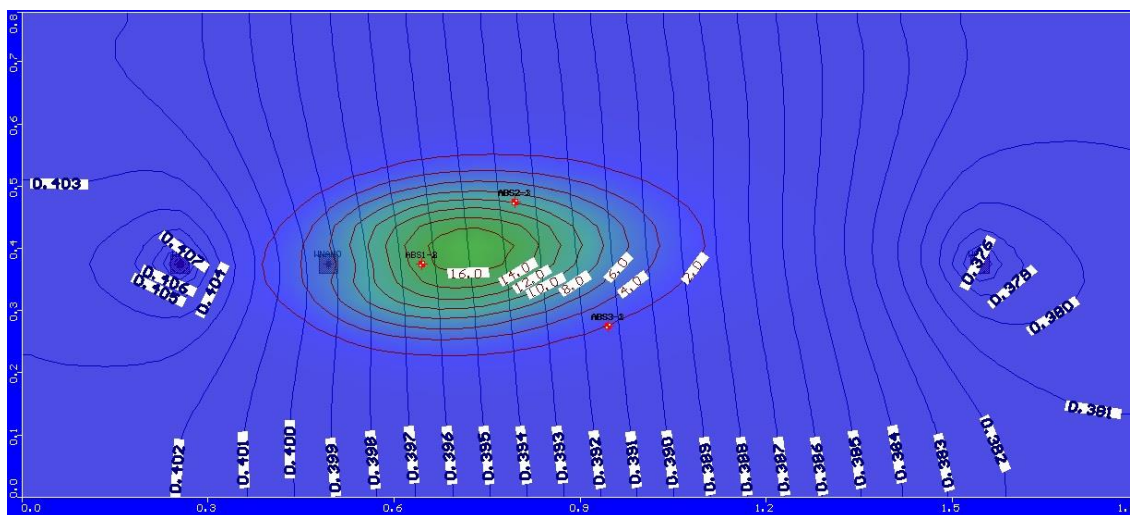
شکل (۴-۶۲) منحنی خطوط تراز هیدرولیکی در مدل شبیه سازی شده از آزمایش در نرم افزار ویژوال مادفلو



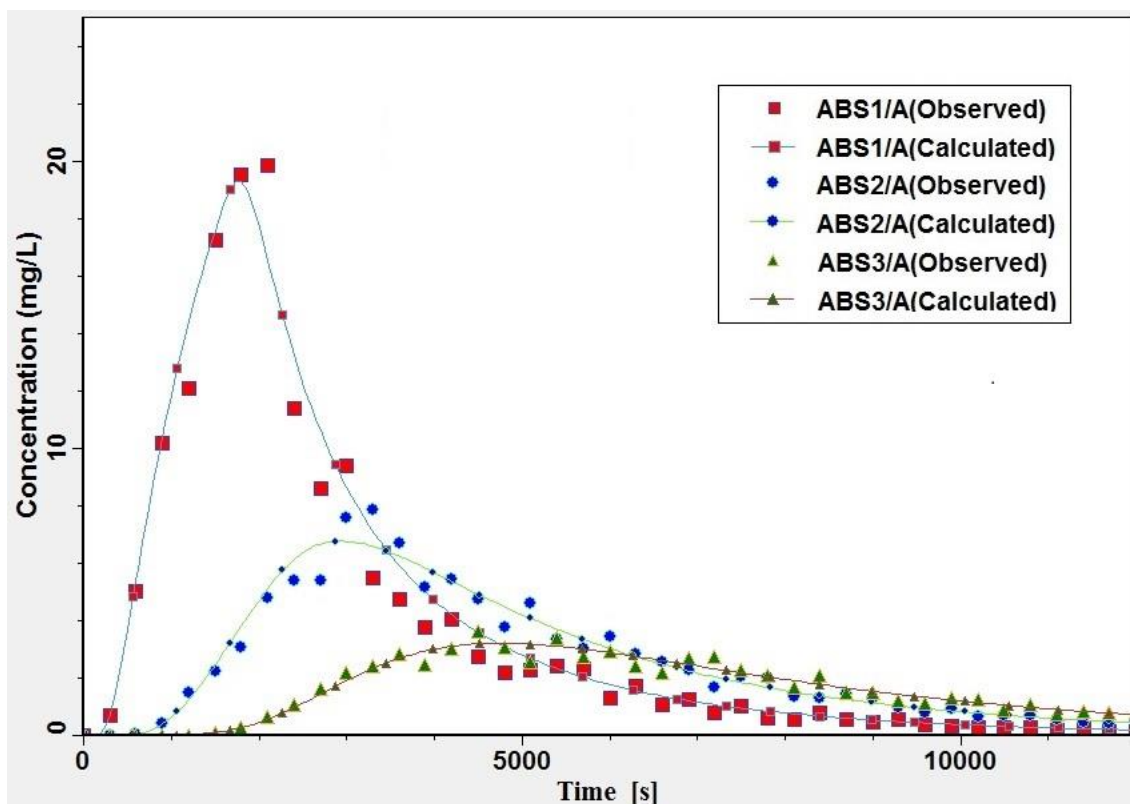
شکل (۴-۶۳) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان (T=۱۵ min)



شکل (۴-۶۴) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان (T=۳۰ min)

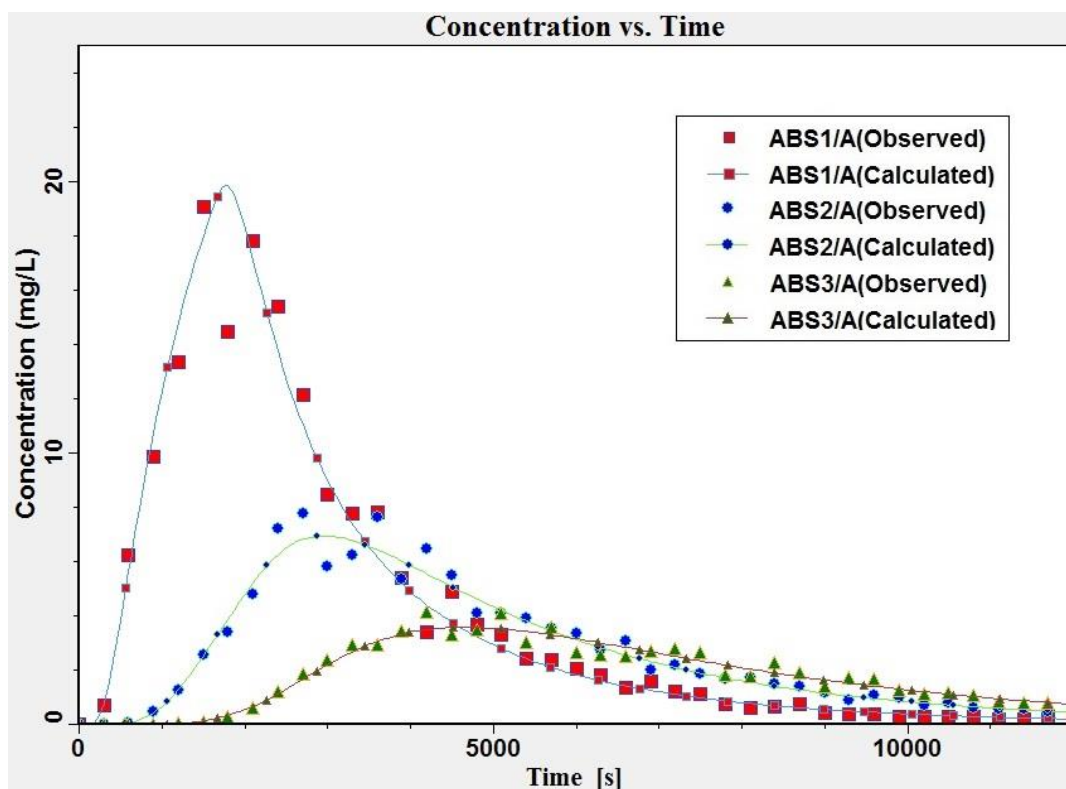


شکل (۴-۶۵) شبیه سازی انتقال محلول ردیاب در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=45 \text{ min}$)



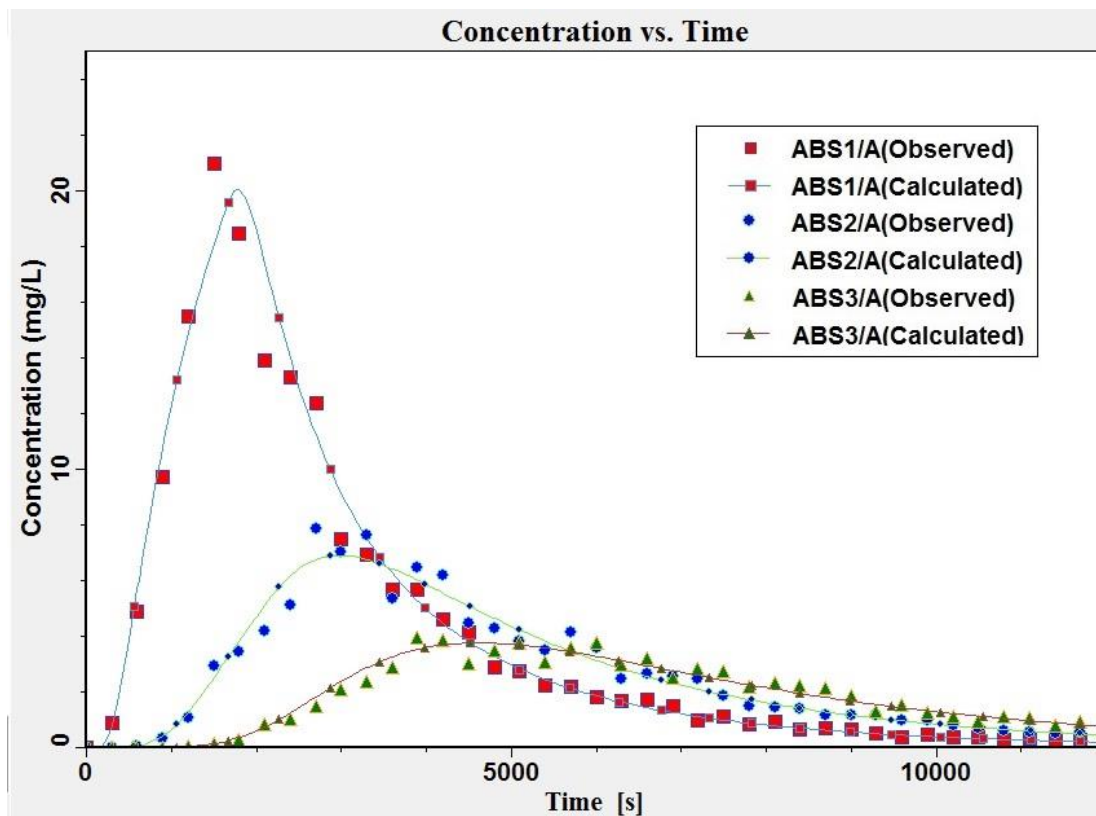
شکل (۴-۶۶) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ در لایه بالایی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط سه بعدی



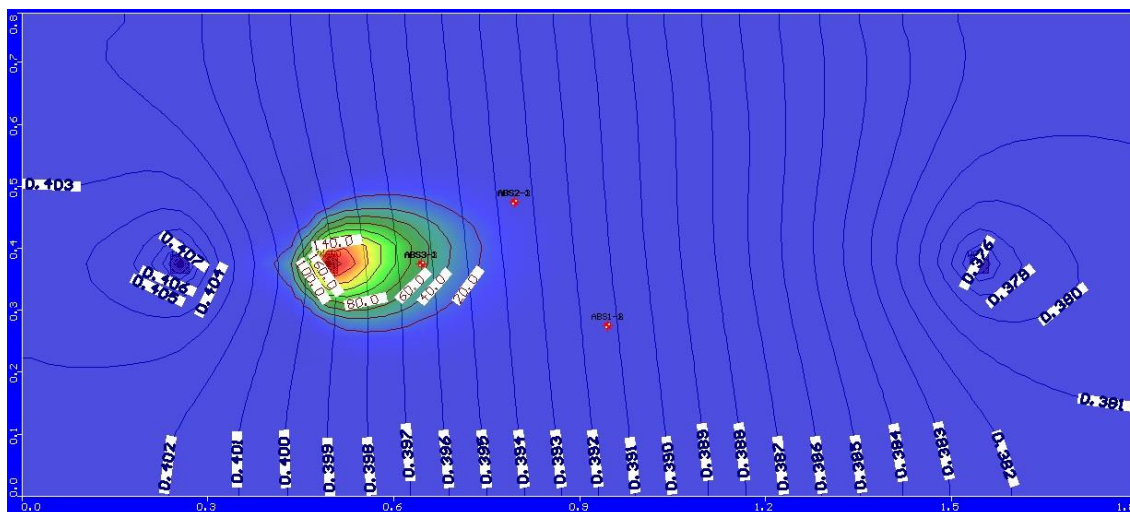
شکل (۴-۶۷) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ در لایه میانی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط سه بعدی

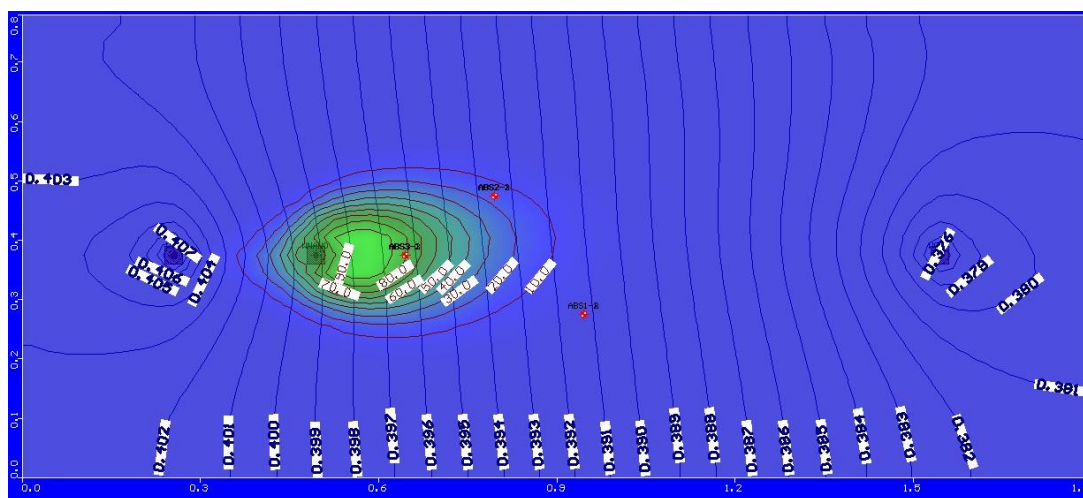


شکل (۴-۶۸) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

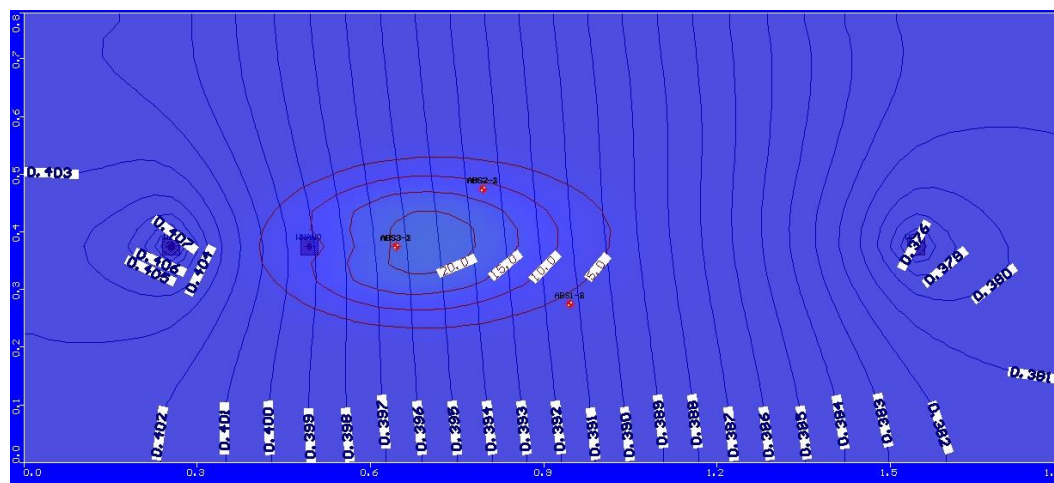
۲ و ۳ در لایه پایینی برای آزمایش انتقال محلول ردیاب در محیط سه بعدی



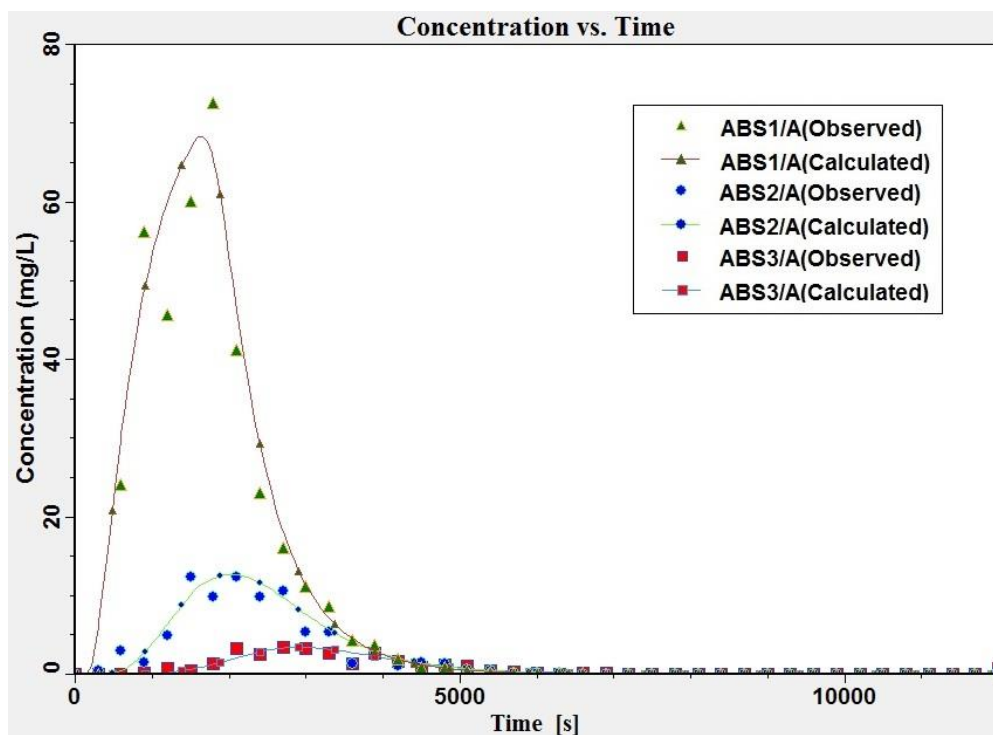
شکل (۴-۶۹) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=15 \text{ min}$)



شکل (۴-۷۰) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=30 \text{ min}$)

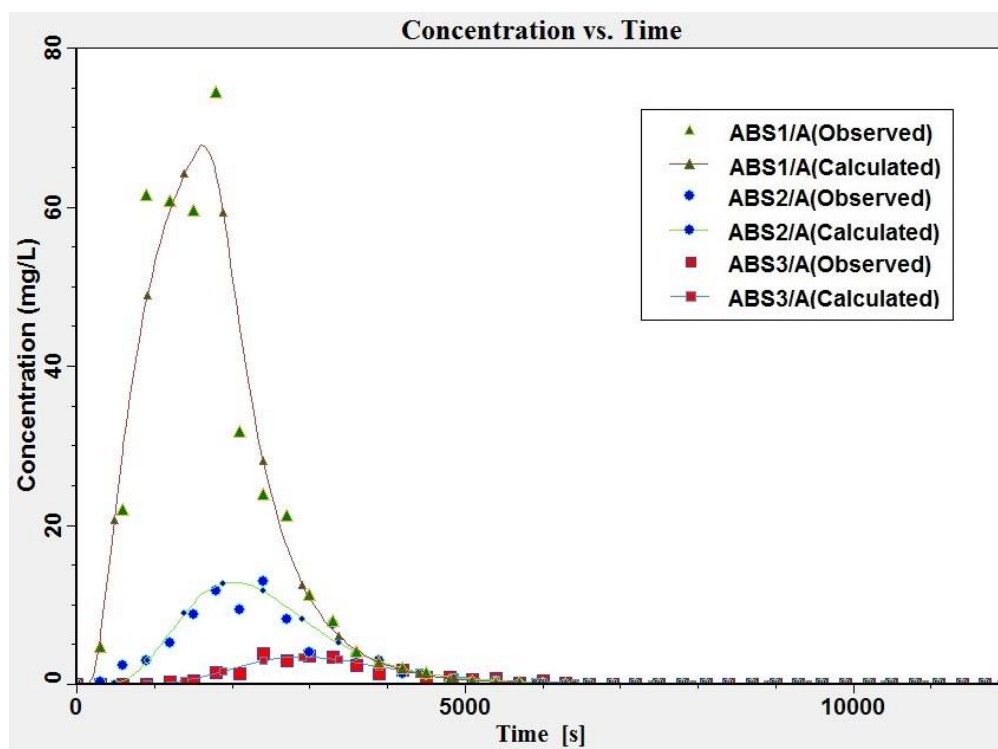


شکل (۴-۷۱) شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات در نرم افزار ویژوال مادفلو در زمان ($T=45 \text{ min}$)



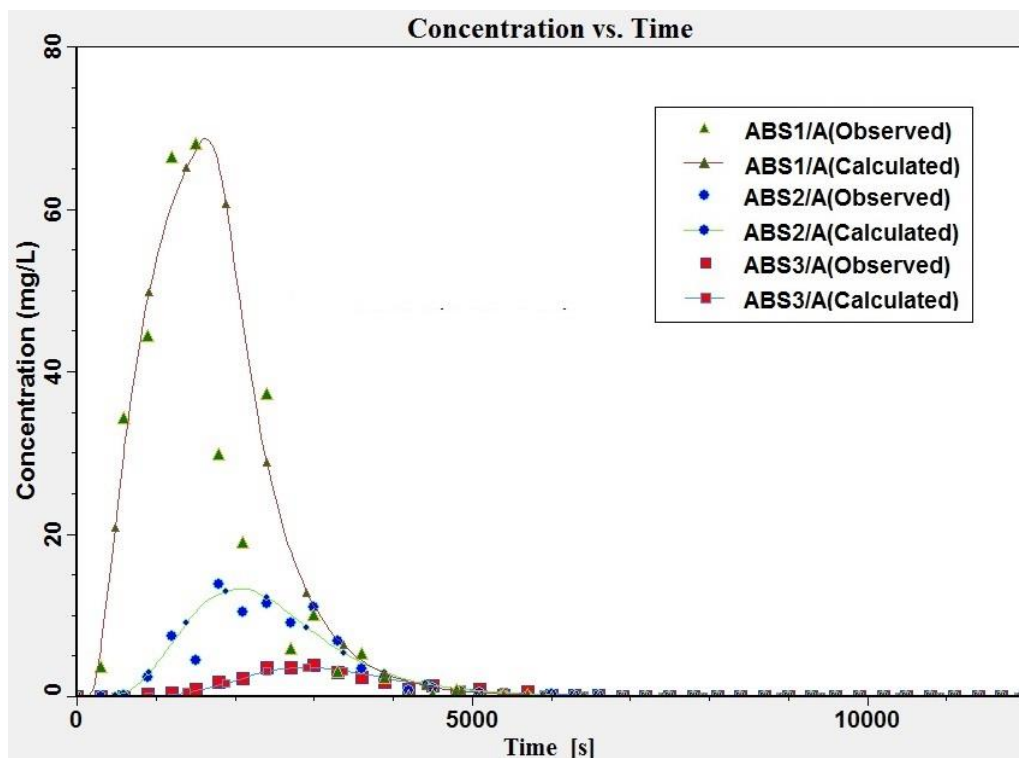
شکل (۴-۷۲) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ در لایه بالایی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی



شکل (۴-۷۳) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ در لایه میانی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی



شکل (۴-۷۴) نتایج خروجی نرم افزار ویژوال مادفلو (نمودار منحنی رخنه تجربی و محاسباتی) برای چاه های مشاهداتی به شماره ۱،

۲ و ۳ در لایه پایینی برای آزمایش انتقال مخلوط نانوذرات در محیط سه بعدی

در اینجا نیز با مشاهده نتایج کسب شده است از شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط متخلخل سه بعدی در نرم افزار ویژوال مادفلو می توان نتیجه گرفت که انتقال مبتنی بر مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول (به بیان بهتر روش تئوری فیلتراسیون کلاسیک CFT که حالت خاص آن می باشد) با توجه به تنظیمات ورودی مدل عددی MT3DMS در نرم افزار ویژوال مادفلو توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را در محیط های دو بعدی بستر ماسه شکسته معدنی را دارد.

فصل پنجم

جمع بندی نتایج

و

آینده نگری

۵-۱-مقدمه

با توجه به نتایج کسب شده از فعالیت آزمایشگاهی و همچنین نتایج حاصله از فرآیند شبیه سازی هر آزمایش در نرم افزار شبیه ساز کمی و کیفی آبهای زیرزمینی ویزوال مادفلو (مدل عددی MODFLOW برای شبیه سازی کمی و مدل عددی MT3DMS برای شبیه سازی کیفی، موجود در نرم افزار ویزوال مادفلو) که در فصل چهارم ارائه شده است، جمع بندی نتایج و همچنین آینده نگری برای پژوهش های پیش رو در این فصل ارائه شده است.

۵-۲- جمع بندی نتایج

بطور خلاصه نتایج کسب شده از انجام این پژوهش در زیر بیان شده است:

۱- پلی اکریلیک اسید (PAA) توانایی معلق سازی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (Fe_3O_4) را دارد. بطوری که استفاده از آن در ساخت مخلوط نانوذرات با نسبت وزنی بهینه ۱:۲ (۲ برابر پلی اکریلیک اسید در ۱ برابر اکسید آهن مغناطیسی) سبب می شود که نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید همچنان در مقیاس نانو باقی مانده و مخلوط ساخته شده دارای پایداری نسبی بالا می باشد.

۲- افزایش غلظت مخلوط نانوذرات عبوری سبب افزایش دانه ای شدن نانوذرات می شود، لذا ذرات با اندازه بزرگتر شکل می گیرد، ذرات با اندازه بزرگتر ممکن است در روزه های بین ذرات بستر محیط متخلخل گیر کند و انتقال آن کاهش یابد. همچنین همانطور که در قبل بیان شد ذرات با اندازه بزرگتر تحت نیروی چسبندگی بیشتری از سوی ذرات محیط بستر متخلخل قرار گرفته به راحتی جدا نمی شوند، لذا انتقال کمتری دارند.

۳- افزایش سرعت جریان عبوری سبب می شود، سرعت های برخورد بالاتر شده، لذا نیروی برش سیال که سبب انباشته زدایی نانوذرات می شود افزایش می یابد. همچنین اندازه ی ذرات دانه های متراکم پایدار تشکیل یافته در میدان جریان با سرعت زیاد نسبت به اندازه ذرات دانه های متراکم پایدار تشکیل شده در میدان جریان با سرعت کمتر کوچک تر می باشند. ذرات دانه ی با اندازه ی کوچکتر در یک

جذب سطحی سست تری (چاه انرژی) مینیمم ثانویه ی کم عمق تر) بازداشت می شوند و با سادگی بیشتری نسبت به اندازه های بزرگتر انباشته زدایی می گردند. سرعت تزریق بالاتر نیز منجر به نیروی درگ بالاتر می شود که این باعث افزایش بیشتر جدایی انباشته های بازداشت شده می گردد.

یک اثر دیگر سرعت، تاثیر آن بر روی زمان توقف نانوذرات در محیط متخلخل می باشد. در سرعت تزریق بالا، زمان ماند در ستون کم است، لذا باعث زمان محدود برای انباشت و چسبیدن نانوذرات به ذرات بستر محیط متخلخل می گردد. بنابراین سبب بالارفتن غلظت نانوذرات در خروجی (یا در فاصله دورتر از محل تزریق) می شود.

۴- استفاده از روش پردازش تصویر در شناسایی غلظت محلول (و یا مخلوط) محتوی در فلوم دوبعدی پر شده از شیشه شکسته توانایی بسیاری خوبی از خود نشان داده است، لذا می توان از آن در سایر مطالعات بر روی حرکت آبهای زیرزمینی برای مثال تداخل آب شور و شیرین و همچنین حرکت مواد محلول و معلق در آب های زیرزمینی در شرایط خاص و وجود موانع در بستر محیط متخلخل استفاده نمود.

۵- استفاده از نتایج آزمایش انتقال محلول ردیاب (محلول رنگ غذا) به علت عدم جذب توسط ذرات بستر در محیط های متخلخل کمک بسیاری در محاسبه ضرایب پراکندگی طولی می نماید.

۶- از آنجای که تمامی نرم افزارهای شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی (از جمله ویژوال مادفلو) توانایی تخمین پارامترهای کیفی را ندارند، استفاده از روش واسنجی دستی به کمک تحلیل حساسیت می تواند کمک بسیار شایانی در محاسبه دقیق ضرایب پراکندگی و چسبندگی نماید.

۷- مدل عددی MT3DMS موجود در نرم افزار ویژوال مادفلو توانایی شبیه سازی انتقال نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با پلی اکریلیک اسید را در شرایط تئوری فیلتراسیون کلاسیک کلئیدها CFT (حالت خاص مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول) را دارد. این روش شبیه سازی (استفاده از مکانسیم جذب سطحی غیرتعادلی جنبشی مرتبه اول) در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویژوال مادفلو، تطابق بسیاری خوبی بین نتایج آزمایشگاهی و محاسباتی برای هر

سه محیط متخلخل یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی ایجاد نموده است و توانایی خود را در شبیه سازی انتقال نانوذرات در محیط های متخلخل اشباع به نمایش گذاشته است.

۵-۳- آینده نگری و پیشنهادات

پیشنهادهای برای تحقیقات آینده در چند موضوع به صورت خلاصه در زیر بیان شده است.

۱- پژوهش برای پیدا نمودن مکانسیم های جدید برای پایدارسازی مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی بدون استفاده از پلی اکریلیک اسید می تواند بسیار مورد توجه باشد.

۲- مطالعه بر روی نحوه محاسبه ضریب چسبندگی برای محیط های متخلخل با بستر سنگی متفاوت با استفاده از تئوری فیلتراسیون کلاسیک و شناسایی تمامی عوامل موثر بر مقدار آن نیز می تواند موضوع پژوهش باشد.

۳- در این پژوهش به مطالعه انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با غلظت زیر ۱ گرم بر لیتر پرداخته شده است، لذا پیشنهاد پژوهش بر روی انتقال مخلوط های از نانوذرات با غلظت بالاتر از یک گرم بر لیتر پیشنهاد می گردد. در مخلوط با غلظت بالاتر چندین اثر توأمان را باید مدنظر قرار داد که از آن جمله می توان به افزایش ویسکوزیته مخلوط نانوذرات نسبت به آب به سبب مصرف بیشتر پلی اکریلیک اسید، افزایش اندازه دانه های شکل گرفته (ذرات توده ای شکل گرفته بزرگتر و بیشتر)، افزایش نشست، افزایش گیر کردن نانوذرات دانه ی شده در بین روزنه های دانه های بستر محیط متخلخل اشاره نمود.

۴- پژوهش بر روی توانمندی مدل عددی MT3DMS در نرم افزار شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی، ویزوال مادفلو، برای شبیه سازی انتقال مخلوط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی با غلظت زیاد می توانند موضوع بسیار خوبی باشد، چرا که در غلظت بالا، ذرات دانه ی (توده ی) تشکیل شده از نانوذرات بیشتر و بزرگتر بوده و این ذرات دانه ی در بین روزنه های موجود در بستر محیط متخلخل گیر کرده و انتقال نمی یابد. لذا می بایست بررسی کرد که آیا مدل عددی MT3DMS توانایی شبیه سازی این بازداشت نانوذرات دانه ی را دارد یا خیر؟

- ۵- همانطور که عنوان گردید تمامی نرم افزارهای شبیه سازی کمی و کیفی آبهای زیرزمینی توانمندی تخمین برای پارامترهای کیفی را ندارند، لذا پیشنهاد می گردد که بررسی شود آیا مدل عددی واسنجی PEST را می توان برای تخمین پارامترهای کیفی مورد استفاده قرار داد یا خیر؟
- ۶- انتقال سایر نانوذرات آهن یا ترکیبات آنها و یا نانوذرات با جنس دیگر در محیط متخلخل نیز می بایست مورد بررسی قرار گیرد، که آیا در شرایط این پژوهش صدق می کنند یا خیر؟

منابع:

- (۱) محمودیان شوشتری م، (۱۳۸۹) "هیدرولیک آبهای زیرزمینی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه شهید چمران، اهواز، ص ۳۸۱-۴۵۱ و ۵۲۹-۵۴۰
- (۲) عظیمیان ا، (۱۳۸۳) "دینامیک سیالات محاسباتی برای مهندسان" جلد اول، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ص ۹۵-۹۸ و ۵۵۳-۵۵۸
- 3) Adamson, A.W. and Gast, A.P. (1967), "**Physical chemistry of surfaces**".
- 4) Allain, C. and Cloitre, M. (1993) "The effects of gravity on the aggregation and the gelation of colloids" Adv. Colloid Interface Sci. 46, 129-138.
- 5) Ben-Moshe, T., Dror, I., & Berkowitz, B. (2010). "Transport of metal oxide nanoparticles in saturated porous media". Chemosphere, 81(3), 387-393.
- 6) Bergendahl, J. and Grasso, D. (2000) "Prediction of colloid detachment in a model porous media" Hydrodynamics. Chem. Eng. Sci. 55(9), 1523-1532.
- 7) Bradford, S.A. and Torkzaban, S. (2008) "Colloid transport and retention in unsaturated porous media: A review of interface, collector, and porescale processes and models" Vadose Zone J. 7(2), 667-681.
- 8) Burnett, R. D., & Frind, E. O. (1987). "Simulation of contaminant transport in three dimensions: 1. The alternating direction Galerkin technique", Water Resources Research, 23(4), 683-694.
- 9) Cantrell, K., Kaplan, D. and Gilmore, T.J. (1997) "Injection of colloidal Fe^0 particles in sand with shear-thinning fluids" J. Environ. Eng. 123(8), 786-791.
- 10) Carlos, L., Einschlag, F.S.G., González, M.C. and Mártire, D.O. (2013) "Applications of magnetite nanoparticles for heavy metal removal from wastewater"
- 11) Charbeneau, R.J. (2006) "**Groundwater hydraulics and pollutant transport**" Waveland Press.
- 12) Chiang, W. and Kinzelbach, W. (1993) "**Processing Modflow (PM), Pre-and postprocessors for the simulation of flow and contaminant transport in groundwater system with MODFLOW, MODPATH and MT3D**" Distributed by Scientific Software Group, Washington, DC.
- 13) Cirtiu, C.M., Raychoudhury, T., Ghoshal, S., Moores, a.(2011) "Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero

- nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390(1), 95-104.
- 14) Cosgrove, T. (2010) **“Colloid science: principles, methods and applications”**, Second edition, John Wiley & Sons, 1-20.
 - 15) Elimelech, M. (1992) “Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media”. *Water Res.* 26(1), 1-8.
 - 16) Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. and Williams, R. (1995) “Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation”. ISBN: 0-07507-7024-X, 440.
 - 17) Elimelech, M., Jia, X., Gregory, J. and Williams, R. (1998) “Particle deposition & aggregation: measurement, modelling and simulation”, Butterworth-Heinemann.
 - 18) Elimelech, M. and O'Melia, C.R. (1990) “Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of Brownian particles with electrostatic energy barriers” *Langmuir* 6(6), 1153-1163.
 - 19) Ersenkal, D.A., Ziyilan, A., Ince, N.H., Acar, H.Y., Demirer, M. and Coptly, N.K. (2011) “Impact of dilution on the transport of poly (acrylic acid) supported magnetite nanoparticles in porous media” *J. Contam. Hydrol.* 126(3), 248-257.
 - 20) Gavaskar, A., Tatar, L. and Condit, W. (2005) **“Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation”**, DTIC Document.
 - 21) Giliham, R. W., Cherry, J. A. (1982). **“Contaminant migration in saturated unconsolidated geologic deposits”**. Geological Society of America Special Papers, 189, 31-62.
 - 22) Grolimund, D., Elimelech, M., Borkovec, M., Barmettler, K., Kretzschmar, R., & Sticher, H. (1998) “Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns”, *Environmental Science & Technology*, 32(22), 3562-3569.
 - 23) Glazier, R., Venkatakrishnan, R., Gheorghiu, F., Walata, L., Nash, R. and Zhang, W.-x. (2003) “Nanotechnology takes root” *Civ. Eng.* 73(5), 64-69.
 - 24) Harbaugh, A.W. (2005) **“MODFLOW-2005, the US Geological Survey modular ground-water model: The ground-water flow process”**, US Department of the Interior, US Geological Survey Reston, VA, USA.
 - 25) Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C. and McDonald, M.G. (2000) **“MODFLOW-2000, the US Geological Survey modular ground-water model:**

- User guide to modularization concepts and the ground-water flow process**", US Geological Survey Reston, VA, USA.
- 26) Harbaugh, A.W. and McDonald, M.G. (1996) **"User's documentation for MODFLOW-96, an update to the US Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model"**, United States, Geological Survey.
 - 27) Harten, A. (1983) "High resolution schemes for hyperbolic conservation laws" J. Comput. Phys. 49(3), 357-393.
 - 28) Harvey, R.W. and Garabedian, S.P. (1991) "Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer" Environ. Sci. Technol. 25(1), 178-185.
 - 29) He, F., Zhao, D., Liu, J. and Roberts, C.B. (2007) "Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater" Ind. Eng. Chem. Res. 46(1), 29-34.
 - 30) He, F., Zhao, D., Liu, J. and Roberts, C.B. (2009) **"Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality"** William andrew, Elsevier, 281-289.
 - 31) Hosseini, S.M. and Tosco, T. (2013) "Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column" Water Res. 47(1), 326-338.
 - 32) Johnson, R.L., Nurmi, J., Johnson, R., Shi, Z., Tratnyek, P., Phenrat, T. and Lowry, G. (2010) "Injection of nano zero-valent iron for subsurface remediation: a controlled field-scale test of transport", Seventh international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds.
 - 33) Kanel, S., Goswami, R., Clement, T., Barnett, M. and Zhao, D. (2007a) "Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media" Environ. Sci. Technol. 42(3), 896-900.
 - 34) Kanel, S.R., Nepal, D., Manning, B. and Choi, H. (2007b) "Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation" J. Nanopart. Res. 9(5), 725-735.
 - 35) Keane, E. (2009) **"Fate, transport, and toxicity of nanoscale zero-valent iron (nZVI) used during superfund remediation"** US Environmental Protection Agency.

- 36) Kim, H.-J., Phenrat, T., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2009) "Fe⁰ nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers" *Environ. Sci. Technol.* 43(10), 3824-3830.
- 37) Kim, M. and Corapcioglu, M.Y. (2002) "Gel barrier formation in unsaturated porous media" *J. Contam. Hydrol.* 56(1), 75-98.
- 38) LaBolle, E.M., Fogg, G.E. and Tompson, A.F. (1996) "Random-walk simulation of transport in heterogeneous porous media: Local mass-conservation problem and implementation methods" *Water Resour. Res.* 32(3), 583-593.
- 39) Leonard, B. (1988) "**Universal limiter for transient interpolation modeling of the advective transport equations: the ULTIMATE conservative difference scheme**" NASA Technical Memorandum 100916.
- 40) Li, X.-q. and Zhang, W.-x. (2007) "Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) " *J. Phys. Chem. C* 111(19), 6939-6946.
- 41) Macé, C., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R. and Zhang, W.x. (2006) "Nanotechnology and groundwater remediation: a step forward in technology understanding" *rem. J.* 16(2), 23-33.
- 42) McDonald, M.G. and Harbaugh, A.W. (1984) "**A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model**" Scientific Publications Company Reston, VA, USA.
- 43) Mitchell, A. (1984) "**Recent developments in the finite element method. Computational techniques and applications**" CTAC 83.
- 44) Müller, C., Löbel, E. and Rissing, P. (2006) "Sanierung mit Nano-Eisen—Stand der Technik" *Altlasten Spektrum* 2, 2006.
- 45) Müller, N.C. and Nowack, B. (2010) "**Nano zero valent iron—The solution for water and soil remediation**" Report of the ObservatoryNANO, 1-34.
- 46) Neuman, S.P. (1984) "Adaptive Eulerian–Lagrangian finite element method for advection–dispersion" *Int. J. Numer. Methods* 20(2), 321-337.
- 47) Ostwald, C.W.W. (1922) "An introduction to theoretical and applied colloid chemistry," the world of neglected dimensions" John Wiley & Sons, inc.
- 48) Parbs, A. and Birke, V. (2005) "State-of-the-art report and inventory on already demonstrated innovative remediation technologies. EURODEMO (European Co-

ordination Action for Demonstration of Efficient Soil and Groundwater Remediation)", University of Lüneburg (ULB, formerly University of Applied Sciences NE Lower Saxony, FHNON).

- 49) Phenrat, T., Cihan, A., Kim, H.-J., Mital, M., Illangasekare, T. and Lowry, G.V. (2010a) "Transport and deposition of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in 2-D heterogeneous porous media: Effects of particle concentration, Fe⁰ content, and coatings" *Environ. Sci. Technol* 44(23), 9086-9093.
- 50) Phenrat, T., Kim, H.-J., Fagerlund, F., Illangasekare, T. and Lowry, G.V. (2010b) "Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe⁰ nanoparticle at high particle concentration in saturated sand" *J. Contam. Hydrol.* 118(3), 152-164.
- 51) Phenrat, T., Kim, H.-J., Fagerlund, F., Illangasekare, T., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2009a) "Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe⁰ nanoparticles in sand columns" *Environ. Sci. Technol* 43(13), 5079-5085.
- 52) Phenrat, T., Liu, Y., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2009b) "Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms" *Environ. Sci. Technol* 43(5), 1507-1514.
- 53) Phenrat T, Long TC, Lowry GV and Veronesi B.(2009c) "Partial oxidation and surface modification decrease the toxicity of nano sized zerovalent iron" *Environ. Sci. Technol.* 43, 95-200.
- 54) Phenrat, T. and Lowry, G. (2009) "Physicochemistry of polyelectrolyte coatings that increase stability, mobility, and contaminant specificity of reactive nanoparticles used for groundwater remediation" *Nanotechnol. Appl. Clean Water* 249, e267.
- 55) 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" *J. Nanopart. Res.* 10(5), 795-814.
- 56) Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2007) "Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions" *Environ. Sci. Technol* 41(1), 284-290.
- 57) Phenrat, T., Song, J.E., Cisneros, C.M., Schoenfelder, D.P., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2010c) "Estimating attachment of nano-and submicrometer-particles

- coated with organic macromolecules in porous media: development of an empirical model" *Environ. Sci. Technol* 44(12), 4531-4538.
- 58) Ruckenstein, E. and Prieve, D.C. (1973) "Rate of deposition of Brownian particles under the action of London and double-layer forces" *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*. 69, 1522-1536.
 - 59) Ryan, J.N. and Elimelech, M. (1996) "Colloid mobilization and transport in groundwater" *Colloids Surf., A* 107, 1-56.
 - 60) Saleh, N., Kim, H.-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2008) "Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe₀ nanoparticles in water-saturated sand columns" *Environ. Sci. Technol* 42(9), 3349-3355.
 - 61) Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D. and Lowry, G.V. (2007) "Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media" *Environ. Eng. Sci.* 24(1), 45-57.
 - 62) Saleh, N.B. (2007) "An assessment of novel polymeric coatings to enhance transport and in situ targeting of nanoiron for remediation of non-aqueous phase liquids (NAPLs)", CARNEGIE MELLON UNIVERSITY.
 - 63) Schijven, J.F. and Hassanizadeh, S.M. (2000) "Removal of viruses by soil passage: Overview of modeling, processes, and parameters" *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30(1), 49-127.
 - 64) Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L. and Mallouk, T.E. (2004) "Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater" *Chem. Mater.* 16(11), 2187-2193.
 - 65) Shishehbore, M.R., Afkhami, A. and Bagheri, H. (2011) "Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples" *J.Chemistry Central* 5 (1), 1-10
 - 66) Torkzaban, S., Bradford, S.A. and Walker, S.L. (2007) "Resolving the coupled effects of hydrodynamics and DLVO forces on colloid attachment in porous media" *Langmuir* 23(19), 9652-9660.

- 67) Tufenkji, N. (2007). **“Colloid and microbe migration in granular environments: a discussion of modelling methods, In Colloidal Transport in Porous Media”**, Springer Berlin Heidelberg, 119-142.
- 68) Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004a) “Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media” *Environ. Sci. Technol* 38(2), 529-536.
- 69) Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004b) “Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions” *Langmuir* 20(25), 10818-10828.
- 70) U.S.EPA. (2008). **“Office of Solid Waste and Emergency Response. Brownfields and Land Revitalization Programs: Changing American Land and Lives”**, Report number: EPA 560-F-08-241. Accessed June 8.
- 71) U.S.EPA. (2005). U.S. EPA Workshop on Nanotechnology for Site Remediation. http://epa.gov/ncer/publications/workshop/pdf/10_20_05_nanosummary.pdf
- 72) Van Genuchten, M.T. and Wierenga, P. (1976) “Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions” *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40(4), 473-480.
- 73) Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G., (1999) **“Theory of the stability of lyophobic colloids”**, Courier Dover Publications.
- 74) Yao, K.-M., Habibian, M.T. and O'Melia, C.R. (1971) “Water and waste water filtration. Concepts and applications” *Environ. Sci. Technol* 5(11), 1105-1112.
- 75) Yeh, G. (1990) “A Lagrangian-Eulerian Method with zoomable hidden fine-mesh approach to solving advection-dispersion equations” *Water Resour. Res.* 26(6), 1133-1144.
- 76) You, Y., Han, J., Chiu, P.C. and Jin, Y. (2005) “Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron” *Environ. Sci. Technol* 39(23), 9263-9269.
- 77) Zhan, J., Zheng, T., Piringer, G., Day, C., McPherson, G.L., Lu, Y., Papadopoulos, K. and John, V.T. (2008) “Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for in situ remediation of trichloroethylene. *Environ” Sci. Technol* 42(23), 8871-8876.
- 78) Zhang, W.-x. (2003) “Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview” *J. Nanopart. Res.* 5(3-4), 323-332.

- 79) Zhang, W.-x., Wang, C.-B. and Lien, H.-L. (1998) "Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles" *Catal. Today* 40(4), 387-395.
- 80) Zhang, W.x. and Elliott, D.W. (2006) "Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. rem" *J. 16*(2), 7-21.
- 81) Zheng, C. and Bennett, G.D. (1995) "Applied contaminant transport modeling: theory and practice" Van Nostrand Reinhold New York.
- 82) Zheng, C. and Wang, P.P. (1999) "**MT3DMS: a modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems**", documentation and user's guide, DTIC Document.
- 83) Zhu, B.-W., Lim, T.-T. and Feng, J. (2008) "Influences of amphiphiles on dechlorination of a trichlorobenzene by nanoscale Pd/Fe: adsorption, reaction kinetics, and interfacial interactions" *Environ. Sci. Technol* 42(12), 4513-4519.

Abstract:

Use of iron nanoparticles are recently considered as removal agents for various pollutants of water and soil due to specific surface and capability of transport in porous media. Despite the remarkable findings in this field, the technology has a long way to become a common practice in engineering due to technical and economical considerations. One of the problems is the strong tendency of bare iron nanoparticles to aggregation, agglomeration, and consequent rapid settlement or filtration on the solid phase surface. A suggested solution for this problem is to coat the bare iron nanoparticles by stabilizers. Another problem is the lack of accurate data about nanoparticle transport mechanism and hydraulics of slurry of nanoparticles in porous media. Very limited data is available on this subject, mainly focused on 1-D physical modeling. Some numerical experiments were also conducted, verified by simple laboratory models.

The goals of this research were to investigate the applicability of the available theoretical models on slurry of nanoparticles in porous media through physical and numerical tests as well as proposing the methods useful for engineering practices. 1, 2, and 3-D physical models were constructed and extensive laboratory experiments were performed. Numerical models as well as digital image processing were employed for further verification of the results and reliable conclusions.

The research results suggest that poly acrylic acid (PAA) with optimized weight ratio 1:2 (1 gr nanoparticle: 2 gr poly acrylic acid) is able to effectively coat the nanoparticle which leads to a stable colloidal mixture in which the nanoparticles remain nano by preventing aggregation and coagulation. High concentrations of nanoparticles (more than 1000 mg/Lit) and reduction in speed rate of passing nanoparticle slurry decelerate the nanoparticle transportation in saturated porous media. The results of numerical simulation of 1-D, 2-D and 3-D transportation of nanoparticle suggested that nanoparticles have colloidal behavior in porous media. The results of measured concentration in the body of the above models showed that MT3DMS, a subsidiary of MODFLOW, is able to accurately simulate the transport of iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4), stabilized with PAA, under classical filter theory (CFT).