

تأثیر نانولوله‌های کربنی بر انتقال جرم و هیدرودینامیک در یک سیستم استخراج مایع - مایع

علی نوذری^{۱*}، داریوش باستانی^۱، فرهود نجفی^۲

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲. پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۰ فروردین ۹۳

دریافت پس از اصلاح: ۱۸ آذر ۹۳

پذیرش نهایی: ۴ بهمن ۹۳

کلمات کلیدی:

استخراج مایع - مایع

نانولوله‌های کربنی

ضریب انتقال جرم

نانوسیالات

چکیده

در این پژوهش یک سیستم تک قطره استخراج مایع-مایع در حضور نانولوله‌های کربنی مطالعه شد. نانولوله‌های کربنی تأثیر چشمگیری در افزایش ضریب انتقال حرارت دارند و با توجه به تشابه انتقال حرارت و انتقال جرم، این نانولوله‌ها در یک سیستم انتقال جرم بررسی شدند. همچنین به منظور تعیین میزان تأثیر ساختار مولکولی بر ضریب انتقال جرم، نانولوله‌های کربنی با نانوذرات سیلیکا مقایسه شدند. استیک اسید، تولوئن و نانوذرات به عنوان فاز پراکنده و آب مقطر به عنوان فاز پیوسته انتخاب شد. به منظور پایداری مناسب نانوذرات در فاز پراکنده، سطح آن‌ها به وسیله دودسیل یداید آب‌گریز شد. نتیجه آنالیز FT-IR اصلاح سطح مناسب این نانولوله‌ها را نشان داد. درجه آب‌گریزی به وسیله تست زاویه تماس 134° بدست آمد. حضور نانوذرات سرعت حد و قطر معادل قطرات را با شیب بسیار کمی کاهش داد. قطر معادل قطرات در محدوده $0.07-0.55$ cm و سرعت حد قطرات در محدوده $11/4-10/5$ cm/s بدست آمد. بیشینه‌ی افزایش ضریب کلی انتقال جرم برای نانولوله‌های کربنی و نانوذرات سیلیکا به ترتیب ۲۷٪ و ۱۱۹٪ بدست آمد. با افزایش قطر قطرات نیز ضریب انتقال جرم افزایش یافت.

* عهده دار مکاتبات

Nozari90@gmail.com

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

با توجه به رشد روزافزون قیمت حامل‌های انرژی، مواد شیمیایی و سیستم‌های صنعتی، استفاده از حداقل انرژی و دستیابی به بیشترین بازده در صنایع مختلف اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش سیالاتی موسوم به نانوسیالات بررسی می‌شوند که ویژگی‌های آن‌ها در انتقال حرارت و انتقال جرم اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است.

نانو سیالات دسته جدیدی از سیالات هستند که شامل حداقل دو فاز می‌باشند: (۱) نانو ذرات که اغلب به صورت نانو پودرها، نانو فیبرها و نانو لوله‌ها می‌باشند و (۲) سیال پایه که نانو ذرات در آن پراکنده می‌شوند. خصوصیتی که این نانو سیالات نسبت به سیال پایه از خود نشان داده‌اند، باعث شده است که در دهه اخیر در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۱]. در مهندسی شیمی پیشرفت و توسعه نانو سیالات در زمینه انتقال حرارت بیشتر از انتقال جرم بوده است.

بحث انتقال حرارت از دیرباز مورد توجه محققین و صنعتگران بوده است. در سال‌های اخیر با توجه به روند رو به رشد قیمت حامل‌های انرژی، یافتن راهی برای بهینه‌سازی مصرف انرژی اهمیت ویژه‌ای دارد. اولین بار ماکسول^۱ [۲] در سال ۱۸۷۳، افزایش انتقال حرارت جابه‌جایی و هدایت حرارتی مایعات را برای مخلوط ذرات میکرومتری در سیال پایه گزارش کرد. اما ته‌نشینی، خوردگی، لختگی و افت فشار زیاد مانع استفاده عملی از این تکنولوژی شد. در سال ۱۹۹۵ چو^۲ [۳] مفهوم نانو سیالات را برای اولین بار به منظور توصیف انتقال حرارت سیالات حاوی نانو مواد به کاربرد برد و به خواص هدایت حرارتی برجسته آن‌ها اشاره کرد. بعد از آن پژوهش‌های زیادی در ارتباط با افزایش انتقال حرارت نانو سیالات نسبت به سیال پایه صورت گرفت. ماسودا و همکارانش^۳ [۴] نانوذرات Al_2O_3 و TiO_2 را تولید و افزایش هدایت حرارتی^{۳۲٪} و ۱۱٪ را گزارش کردند. وانگ و همکارانش^۵ [۵] افزایش ۱۷٪ هدایت حرارتی را برای سیستم حاوی نانوذرات CuO گزارش کردند. آن‌ها بیشترین افزایش هدایت حرارتی را در نانو سیالات حاوی نانولوله‌های کربنی مشاهده کردند. برکوک و همکارانش^۴ [۶] افزایش ۱۲۵٪ هدایت حرارتی را در کسر وزنی ۱٪ از نانولوله‌های کربنی گزارش دادند. یانگ^۵ و همکاران [۷]

انتقال حرارت جابه‌جایی را در حضور نانوذرات گرافیت برای مبدل لوله‌ای افقی بررسی کردند و افزایش ۲۲ درصد در ضریب انتقال حرارت را مشاهده کردند. دینگ و همکاران^۶ [۸] نیز گزارش کردند که در حضور نانو لوله‌های کربنی انتقال حرارت تا ۳۵۰٪ برای رینولدز ۸۰۰ افزایش می‌یابد.

ویتارانانا^۷ [۹] آزمایشاتی با استفاده از نانوسیال آب/Au انجام داد و افزایش ۲۱-۱۱٪ در ضریب انتقال حرارت جوشش را گزارش کرد. تو و همکارانش^۸ [۱۰] نیز آزمایشاتی در این زمینه با استفاده از نانو سیال آب/ Al_2O_3 انجام دادند و افزایش ۶۴٪ در انتقال حرارت را بیان کردند. زو و همکاران^۹ [۱۱] انتقال حرارت نانوسیال استون/Cu را در فرایند جوشش استخری به صورت تجربی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که با ایجاد یک میدان التراسونیک در داخل سیال انتقال حرارت افزایش می‌یابد. مقالات مختلفی بحث انتقال حرارت نانو سیالات را به طور کامل مورد بررسی قرار دادند [۱، ۱۲، ۱۳].

با توجه به اینکه نانو سیالات در مبحث انتقال حرارت تأثیر چشمگیری از خود نشان دادند و همچنین تشابهاتی که بین انتقال حرارت و انتقال جرم وجود دارد، اخیراً نانوسیالات در انتقال جرم مورد توجه محققین قرار گرفته است. در بحث انتقال جرم اولین بار کریشنامورتی^{۱۰} [۱۴] نفوذ لکه رنگی فلورسانس در آب و در نانوسیال حاوی نانوذرات Al_2O_3 را بررسی نمود. او نشان داد که افزایش نانوذرات تا مقداری مشخص در سیال پایه باعث افزایش چشمگیر نفوذ رنگ می‌شود و بعد از آن با افزایش نانوذرات ضریب نفوذ رنگ کاهش می‌یابد. کیم و همکاران^{۱۱} [۱۵] با سنتز نانو ذرات سیلیکا به بررسی جذب CO_2 پرداختند. آن‌ها ذرات نانو را در سه اندازه ۳۰، ۷۰، و ۱۲۰ نانومتری تولید کردند و در نرخ جذب CO_2 در دقیقه اول ۷۶٪ و در کل ۲۴٪ افزایش نسبت به آب بدون نانو ذرات را گزارش دادند. داگاونکار^{۱۲} و همکاران [۱۶] جذب فیزیکی CO_2 را در مایعات مختلف (آب، هگزاکان و روغن گل آفتاب گردان) در حضور ذرات میکرومتری TiO_2 بررسی کردند. بیشترین مقدار ضریب

^۱ Ding et al.

^۷ Witharana

^۸ Tu et al.

^۹ Zhou et al.

^{۱۰} Krishnamurthy

^{۱۱} Kim et al.

^{۱۲} Dagaonkar

^۱ Maxwell

^۲ Choi

^۳ Masuda et al.

^۴ Biercuk et al.

^۵ Yang et al.

باعث تلاقی لایه‌های مرزی و ایجاد میکروکانوکشن‌ها می‌شوند که ضریب انتقال جرم را افزایش می‌دهد [۱۴، ۱۸]. تعداد مقالات و منابع موجود در زمینه انتقال جرم در سیستم‌های مایع-مایع نسبت به سایر سیستم‌های انتقال جرم کمتر است. با توجه به اهمیت سیستم‌های انتقال جرم مایع در صنایع مختلف، هدف این تحقیق بررسی انتقال جرم و خصوصیات هیدرودینامیکی این سیستم در حضور نانو سیالات است. همان‌طور که ذکر شد، نانولوله‌های کربنی تأثیر چشمگیری در افزایش ضریب انتقال حرارت دارند؛ لذا به نظر می‌رسد بررسی این نانو ذرات در سیستم‌های انتقال جرم نیز امری ضروری است که در مقالات دیگر به آن توجه نشده است. بررسی تأثیر ساختار نانوذرات در انتقال جرم نیز هنوز در مقالات بیان نشده است. بنابراین خصوصیات انتقال جرم نانولوله‌های کربنی با ساختار استوانه‌ای نسبت به نانو ذرات سیلیکا با ساختار کروی، در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

سیستم شیمیایی مورد استفاده شامل آب به عنوان فاز پیوسته و تولوئن به همراه استیک اسید و نانو ذرات به عنوان فاز پراکنده است. تولوئن و استیک اسید با درصد خلوص بالا از شرکت مرک^۱ و نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای عامل کربوکسیل از شرکت نوترینو خریداری شد. طبق گزارش شرکت مذکور، قطر داخلی و خارجی و طول نانولوله‌های کربنی به ترتیب برابر ۵ نانومتر، ۱۰ نانومتر و ۳۰ میکرومتر هستند.

برای اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی ابتدا باید یک عامل اسیدی به روش زیر بر روی آن نشانده شود. به این منظور نانولوله‌های کربنی در مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک غلیظ تحت رفلاکس و در دمای °C ۶۰ به مدت سه ساعت نگه داشته می‌شوند. سپس نانو ذرات به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا و با آب مقطر شسته می‌شوند. این کار تا زمانی که PH آب حاصل از شست‌وشو به ۷ برسد ادامه می‌یابد. بعد از آن، نمونه در آون خلأ و در دمای °C ۲۵ به مدت دو روز کاملاً خشک می‌شود.

برای ایجاد عامل آلی، نانو لوله‌ها با عامل اسیدی را در محلول رقیق سود و مقداری آب مخلوط کرده و به مدت ۲ دقیقه در لرزاننده مافوق صوت قرار می‌گیرد. در نتیجه نمک

افزایش ۱۰٪ برای تمام مایعات در سرعت‌های پایین همزن، گزارش شد.

سیستم‌های انتقال جرم مایع-مایع با توجه به کاربردهایشان انواع مختلفی دارند مانند: برج‌های پاششی^۱، برج‌های پرشده^۲، برج‌های سینی‌دار^۳، برج‌های با همزن گردان^۴، برج‌های ضربه‌ای^۵ و غیره. نقطه مشترک همه این سیستم‌ها وجود دو مایع غیر قابل امتزاج و یک یا چند حل شونده است. هدف این سیستم‌ها انتقال حل شونده از یک حلال به حلال دیگر است. با توجه به فاکتورهایی مانند قدرت ترکنندگی، خوردگی، قیمت اقتصادی، آتش گیر بودن و غیره، یک مایع کل ستون را پر می‌کند و حلال دیگر با توجه به نوع ستون استخراج از بالا یا پایین با مایع پیوسته تماس برقرار می‌کند.

بهمینار و همکاران [۱۷] به بررسی نانو سیالات در سیستم استخراج مایع-مایع از نوع برج‌های ضربه‌ای پرداختند. آن‌ها از دو نوع نانو ذرات سیلیکا با غلظت‌های ۰/۰۱٪، ۰/۰۵٪ و ۰/۱٪ و با درجه آب‌گریزی متفاوت استفاده کردند. آن‌ها گزارش دادند که با افزایش غلظت نانو ذرات، قطرات تشکیل شده از حالت بیضوی به کروی میل می‌کنند و ضریب افزایش انتقال جرم نیز ۶۰-۴ درصد بهبود می‌یابد. ساین و بامدادی [۱۸] یک سیستم استخراج مایع-مایع تک قطره را برای بررسی انتقال جرم نانو سیالات مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها بیان کردند که متوسط افزایش ضریب انتقال جرم برای نانو ذرات Fe₃O₄ و Al₂O₃ به ترتیب ۷۲٪ و ۷۵٪ است.

علت افزایش ضریب انتقال جرم در حضور نانو ذرات به دو عامل حرکات براونی و جابه‌جایی مولکول‌های مایع در نتیجه حرکت براونی ذرات نانومتری نسبت داده می‌شود [۱۴، ۱۹، ۲۰]. از آنجایی که ضریب نفوذ مولکول‌های سیال پایه بیشتر از ضریب نفوذ حرکات براونی است، حرکات براونی نانوذرات به تنهایی نمی‌توانند تأثیر بسزایی در افزایش نرخ انتقال جرم داشته باشند [۱۴]. فاصله بین نانو ذرات کمتر از ضخامت لایه مرزی اطراف ذرات است (این موضوع حتی در غلظت‌های بسیار کم صادق است)، لذا لایه‌ها با هم برخورد می‌کنند و بنابراین انتقال تکانه به دلیل افزایش گرادیان سرعت در اطراف ذره افزایش می‌یابد. در واقع حرکات براونی

^۱ Spray towers

^۲ Packed towers

^۳ Perforated-plate(sieve-plate) towers

^۴ Towers with rotating stirrers

^۵ Pulsed towers

^۱Merck

بعد تأثیر نگذارد و فاز پیوسته در لحظه ورود هر قطره ساکن باشد. در ابتدای شروع تست‌ها کل فاز پیوسته (آب) و تولوئن به خوبی مخلوط شدند، تا از انحلال متقابل در فازها در طول انجام آزمایش جلوگیری شود. همچنین قبل و بعد از هر آزمایش کل تجهیزات مورد استفاده شسته و خشک شدند تا اثر نامطلوبی بر تست‌های بعدی نگذارند.

قطر معادل قطرات، سرعت حد و ضریب کلی انتقال جرم پارامترهایی هستند که بررسی شدند. برای بدست آوردن قطر قطرات، زمان ۱۰ قطره ورودی به سیستم به وسیله کرومتر اندازه‌گیری شد. جریان حجمی نیز روی $100 \frac{ml}{hr}$ قرار داشت. بنابراین حجم ده قطره تقسیم بر زمان اندازه‌گیری شده، باید با جریان نشان داده شده توسط پمپ برابر باشد. بنابراین حجم معادل یک قطره و با استفاده از آن، قطر معادل یک قطره بدست آمد.

برای محاسبه سرعت حد، ۱۰ cm از مرکز ستون علامت گذاری و زمان حرکت قطرات در آن اندازه‌گیری شد. طول مسیر طی شده (۱۰ cm) تقسیم بر زمان طی مسیر، برابر با سرعت حد است. برای محاسبه ضریب انتقال جرم، غلظت فاز پراکنده در ستون کوچک و بزرگ به وسیله تیتراسیون اندازه‌گیری شد و غلظت اسید در آن‌ها بدست آمد. طبق رابطه‌ای که در ادامه اثبات می‌شود، ضریب انتقال جرم بدست آمد.

لازم به ذکر است که هر تست حداقل دو مرتبه تکرار شد. اگر اختلاف معناداری در اعداد پدید می‌آید، آزمایش مجدداً تکرار می‌شد و نتایج حاصل، میانگین آزمایش‌هایی است که با دقت انجام شده‌اند.

هدف اصلی، بررسی ضریب کلی انتقال جرم است که با موازنه جرم اطراف قطره در حال صعود بدست می‌آید. روابط ۱-۳ معادلات حاکم برای محاسبه ضریب انتقال جرم را نشان می‌دهد.

$$-K_d(C - C^*) \times 4\pi r^2 = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{dc}{dt} \quad (1)$$

$$K_d = \left(-\frac{d}{6t}\right) \ln(1 - E) \quad (2)$$

که در آن E برابر است با:

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0 - C^*} \quad (3)$$

کربوکسیلات سدیم روی نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شود. سپس عامل انتقال فاز TOAB^۱ و دودسیل یداید به محلول اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۳۰°C همزده می‌شود. رسوب بدست آمده از این محلول با کلروفرم و محلول غلیظ سود شسته می‌شود تا ناخالصی‌ها و کاتالیست‌ها از آن خارج شوند و در نهایت در آون خشک می‌شود. آنچه بدست خواهد آمد نانولوله‌های کربنی هستند که آب گریز شده‌اند و یک زنجیره ۱۲ کربنی بر روی دیواره آن نشانده شده است. این نانولوله‌ها قابلیت پراکنده شدن در تولوئن را دارد. این روش برای اولین بار توسط کیم و همکارانش [۲۱] ارائه گردید و ۱۰ روز پایداری در تولوئن گزارش شد.

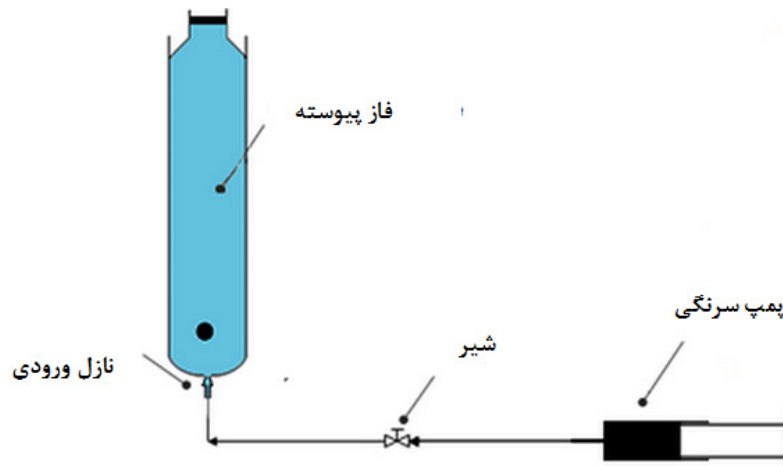
دو روش مجزا برای تهیه نانو سیالات وجود دارد. در روش اول تولید و پراکنده سازی در محلول مدنظر همزمان انجام می‌شود. در روش دوم ابتدا نانو ذرات مدنظر تولید و اصلاح سطح می‌شوند سپس با توجه به آنالیزهای انجام شده، بهترین نانو ذرات انتخاب شده و در محلول مورد نظر پراکنده می‌شوند [۱۲]. در این پژوهش از روش دو مرحله‌ای استفاده شد.

به منظور بررسی نانو ذرات تولید شده، از آنالیزهای مختلفی استفاده شد. از آنالیز FT-IR برای بررسی عامل‌های نشانده شده روی سطح نانو ذرات و از آنالیز زاویه تماس برای بررسی درجه آب‌گریزی استفاده شد. همچنین چگالی نانو ذرات با استفاده از پیکنومتر هلیومی اندازه‌گیری شد.

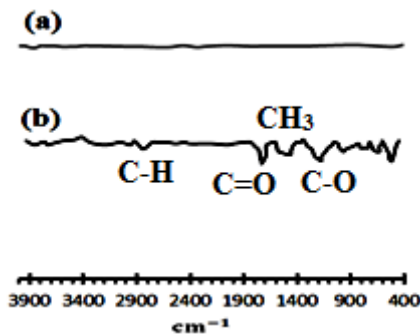
دو سیستم استخراج با طول‌های متفاوت برای انجام آزمایش‌ها طراحی و ساخته شدند. سیستم اصلی به طول ۵۵ cm و قطر ۱۰ cm است. برای اینکه انتقال جرم در طول مسیر به سمت ستون و همچنین در هنگام تشکیل قطره نادیده گرفته شود و فقط انتقال جرم صعود قطره به تنهایی در نظر گرفته شود از سیستم دوم به طول ۶ cm و قطر ۱۰ cm استفاده شد. در واقع با استفاده از غلظت بدست آمده از ستون کوچک و بزرگ ضریب انتقال جرم صعود قطره محاسبه شد. شکل ۱ نمای کلی سیستم آزمایشگاهی این پژوهش را نشان می‌دهد.

برای بررسی اثرات قطر، ۵ نازل مختلف نیز با قطرهای ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳ میلی‌متر ساخته شدند. همچنین از یک پمپ سرنگی که بتواند با جریان ثابت ۱۰۰ mL/hr فاز پراکنده را وارد سیستم کند، استفاده شد. جریان طوری انتخاب شد که بعد از رسیدن قطره به بالای ستون، قطره بعد به ابتدای نازل برسد تا اغتشاش به وجود آمده در فاز پیوسته، بر روی قطرات

^۱ [CH₃(CH₂)₇]₄N Br

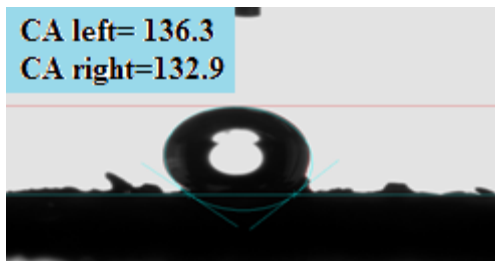


شکل (۱): نمایی از سیستم اصلی طراحی شده برای عملیات استخراج مایع-مایع



شکل (۲): طیف FT-IR نانولوله‌های کربنی

(a) اصلاح نشده و (b) اصلاح شده با دودسیل یداید



شکل (۳) آنالیز زاویه تماس برای نانو لوله‌های کربنی

اصلاح شده با دودسیل یداید

نانو ذرات است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این نانو ذرات قابلیت پراکنده شدن در تولوئن را دارند.

پایداری نانولوله‌های کربنی با روش پخش نور چندگانه^۱ بدست می‌آید. در این آنالیز، شدت نور عبوری از نانو سیال در ارتفاع‌های مختلف محلول رسم می‌شود. اگر در زمان‌های مختلف این آنالیز گرفته شود، می‌توان در هر قسمت محلول، غلظت متوسطی بدست آورد و سرعت ته‌نشینی را محاسبه کرد. با توجه به عدم دسترسی به این آنالیز، نتیجه آنالیز

در روابط ۱ تا ۳، C_0 غلظت اولیه‌ای است که از ستون استخراج کوچک بدست می‌آید. C غلظت در بالای ستون اصلی، C^* غلظت تعادلی با فاز پیوسته می‌باشد که چون انتقال جرم از فاز گسسته به پیوسته است و فاز پیوسته عاری از جز منتقل شونده است، این مقدار صفر است.

۳- تحلیل و بررسی نتایج

در این پژوهش ابتدا نانو ذرات اصلاح سطح شده و سپس همراه با فاز پراکنده وارد ستون استخراج می‌شوند. بنابراین نتایج نیز به ترتیب فعالیت‌های صورت گرفته، ابتدا به شناسایی و بررسی نانو ذرات می‌پردازد و سپس نتایج مربوط به هیدرودینامیک و انتقال جرم ستون استخراج بیان می‌شود. همچنین به تحلیل، بررسی و مقایسه نتایج با منابع دیگر پرداخته می‌شود.

۳-۱- بررسی عامل دار شدن نانوذرات

شکل ۲ نتیجه آنالیز FT-IR نانولوله‌های اصلاح سطح شده در مقایسه با نانولوله‌های بدون اصلاح سطح را نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، پیک در ۲۹۸۱ و ۱۸۳۱ مربوط به کشش $C-H$ در زنجیره آلکیلی می‌باشد. همچنین پیک‌های ۱۷۳۱ و ۱۲۰۳ به ترتیب مربوط به $C=O$ و $C-O$ می‌باشند که مربوط به گروه‌های استری نشانده شده روی سطح نانولوله‌ها هستند.

۳-۲- بررسی زاویه تماس و پایداری نانوذرات

شکل ۳ نتیجه آنالیز زاویه تماس نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد. میانگین زاویه ایجاد شده در چپ و راست کره ۱۳۴/۶ درجه می‌باشد که نشان از آبگریزی مناسب این

^۱Multiple light-scattering

قطرات کروی و بیضوی خروجی از نازل را نشان می‌دهد. در این پژوهش عدد اتوش بین ۰/۷۶ تا ۱/۱۹ و لگاریتم عدد مورتن ۱۰/۸۱- است. لذا با در نظر گرفتن نمودار موجود در مرجع [۲۴] این نتیجه حاصل می‌شود که تقریباً همه قطرات در حوزه قطرات بیضوی قرار دارند و شکل قطرات تولیدی در آزمایش‌های مختلف یکسان بوده است.

با افزایش قطر نازل، سرعت حد افزایش می‌یابد. با افزایش قطر نازل، قطرات بزرگ‌تری تولید می‌شود؛ قطرات بزرگتر در این محدوده از قطر قطرات، باعث افزایش سرعت حد می‌شوند. در واقع با افزایش قطر، نیروی ارشمیدس بسیار بیشتر از نیروی وزن و درگ افزایش می‌یابد و باعث افزایش سرعت می‌شود. روابط مختلف ارائه شده نیز نشان دهنده یک رابطه مستقیم بین سرعت حد و قطر قطرات می‌باشند [۲۴]. البته همیشه و در همه قطرهای این موضوع صحیح نمی‌باشد. به طور مثال طبق رابطه گریس، بعد از قطر ۰/۶۵ cm شیب نمودار سرعت بر حسب قطر منفی می‌شود (شکل ۴) [۲۳].

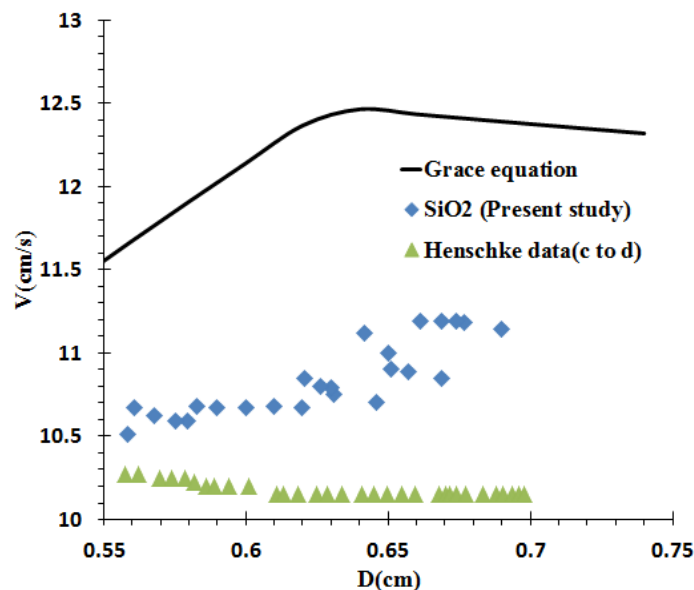
با افزایش غلظت نانو ذرات، سرعت حد و قطر قطرات با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابند. با افزایش غلظت نانو ذرات کشش سطحی و اختلاف چگالی بین فاز پراکنده و پیوسته کاهش می‌یابد که هر دو باعث کاهش سرعت و قطر قطرات می‌شوند. البته با توجه به غلظت بسیار کم نانو ذرات، تغییرات کشش سطحی و چگالی نانو سیال کم است، لذا شیب تغییرات سرعت با غلظت نانو ذرات بر حسب انتظار کم است [۲۳].

پایداری نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با دودسیل یداید در تولوئن، از مرجع [۲۱] بیان می‌شود. در مرجع [۲۱] پایداری این نوع نانو ذرات در تولوئن تا ۱۰ روز گزارش شده است. با توجه به اینکه زمان هر آزمایش کمتر از ۳۰ دقیقه می‌باشد، مشخص می‌شود که نانو لوله‌های کربنی در این پژوهش کاملاً پایدار هستند. همچنین نحوه پخش ذرات و رنگ محلول نیز نشان دهنده پایداری بسیار زیاد این نانو سیال است.

۳-۳- خصوصیات هیدرودینامیکی

شکل ۴ نمودار سرعت بر حسب قطر قطرات را برای پژوهش حاضر، داده‌های مقاله هنسکه [۲۲] و رابطه گریس [۲۳] نشان می‌دهد. نمودار مربوط به رابطه گریس برای زمانی است که انتقال جرم صورت نگیرد. نمودار داده‌های هنسکه برای زمانی است که انتقال جرم از فاز پیوسته به پراکنده باشد و استون به عنوان جز منتقل شونده انتخاب گردد. در این پژوهش انتقال جرم از فاز پراکنده به پیوسته است و از استیک اسید به عنوان جزء منتقل شونده استفاده شد. در مجموع اعداد بدست آمده در محدوده قابل قبولی هستند.

قطر نازل‌ها بگونه‌ای انتخاب شد که قطرات در حوزه قطرات بیضوی قرار گیرند. در صورتی که قطرات با اشکال مختلفی تولید شوند، پارامترهایی مختلف دیگری بر هیدرودینامیک و انتقال جرم تأثیر می‌گذارند که تحلیل نتایج را مشکل می‌سازد. قطرات تولیدی در قطر نازل ۱ mm تقریباً کروی و سایر قطرات نازل‌های دیگر بیضوی بودند. شکل ۵



شکل (۴): نمودار سرعت حد بر حسب قطر قطرات در این پژوهش (نقاط آبی)

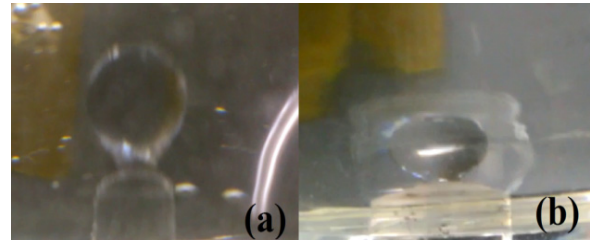
در مقایسه با معادله گریس [۲۳] و داده‌های هنسکه (نقاط سبز) [۲۲]

این افزایش اتفاق افتاد. دلیل افزایش چشمگیر ضریب انتقال جرم در نانو ذرات سیلیکا نسبت به نانولوله‌های کربنی را باید در سرعت حرکات براونی نانو ذرات جستجو کرد. در واقع همین سرعت حرکات براونی است که باعث برخورد لایه‌های مرزی سرعت شده و اغتشاش و میکروکانوکشن ایجاد می‌کند. ریشه میانگین مربعات سرعت حرکات براونی، برای نانو ذرات درون سیال از رابطه ۴ محاسبه می‌شود [۲۰]:

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{3K_bT}{m_p}} \quad (4)$$

که K_b ثابت بولتزمن، T دما مطلق و m_p جرم نانو ذره می‌باشد. نسبت سرعت بدست آمده برای نانو ذرات سیلیکا در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی ۱۵/۲۹۷ است. همان طور که مشخص است سرعت حرکات براونی نانو لوله‌های کربنی بسیار کمتر از نانو ذرات سیلیکا می‌باشد. زمانی که سرعت کم شود، میکروکانوکشن‌ها نیز کاهش پیدا می‌کنند و ضریب انتقال جرم نسبت به نانو سیلیکا افزایش قابل توجهی نخواهد داشت. علاوه بر این طول نانولوله‌های کربنی ۳۰ میکرومتر است. این موضوع نشان می‌دهد که در بعد طول، نانو لوله‌ها حرکات براونی را حس نمی‌کنند. با این تفاسیر، افزایش انتقال جرم در نانو سیالات و علل اختلاف در ضرایب کلی انتقال جرم مشخص می‌شود. با افزایش قطر نازل در همه آزمایش‌ها، ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد. این موضوع هم از نظر تئوری و هم از نظر فیزیکی بررسی می‌شود. با توجه به رابطه ۲ ضریب انتقال جرم با قطر قطرات رابطه مستقیم و با زمان تماس رابطه عکس دارد. با افزایش قطر نازل، قطرات بزرگتری تشکیل می‌شوند که سرعت حد بیشتر و زمان تماس کمتری دارند. به عبارت دیگر با افزایش قطر نازل، قطر قطرات افزایش و زمان ماند کاهش می‌یابد که هر دو نقش مستقیمی در افزایش انتقال جرم ایفا می‌کنند. از نظر فیزیکی، قطرات بزرگتر توانایی ایجاد چرخش درونی و اغتشاش بیشتر را نسبت به قطرات کوچکتر دارند. لذا قطره بزرگ‌تر، اغتشاش بیشتری حین صعود دارد که در نتیجه ضریب انتقال جرم بیشتری خواهد داشت.

میزان ضریب انتقال جرم نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در سیستم انتقال جرم مایع-مایع تاکنون گزارش نشده است. ماکزیمم درصد افزایش ضریب کلی انتقال جرم در سیستم مشابه و با نانو ذرات کروی Fe_3O_4 و Al_2O_3 به ترتیب ۱۵۷٪ و ۱۲۱٪ گزارش شده است [۱۸]. در این پژوهش برای نانو ذرات سیلیکا ماکزیمم درصد افزایش ۱۱۹٪ و برای نانولوله‌های کربنی ۲۷٪ بدست آمد. اختلاف نتایج بدست آمده برای نانو



شکل (۵): قطرات کروی (a) و بیضوی (b) تشکیل شده در ستون انتقال جرم

۳-۴- بررسی تأثیر نانو ذرات بر انتقال جرم

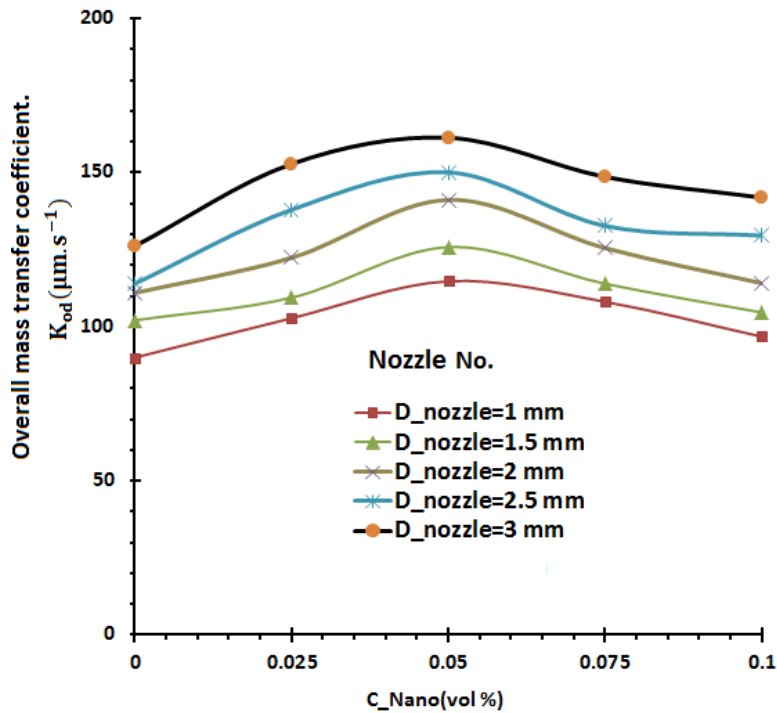
برای بررسی تأثیر حضور نانوذرات بر انتقال جرم، ۵ قطر مختلف نازل به همراه ۵ غلظت حجمی از نانو ذرات در نظر گرفته شد. شکل ۶ نمودار ضریب کلی انتقال جرم را بر حسب غلظت نانو ذرات در قطر نازل‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش قطر نازل، ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد. همچنین روند تغییرات ضریب انتقال جرم با غلظت نانو ذرات، ابتدا افزایشی و سپس کاهش‌ی است. برای تحلیل بهتر نتایج، از نانو ذرات سیلیکا که شکل تقریباً کروی دارند، استفاده شد. این نانو ذرات با تری اتوکسی اکتیل سیلان اصلاح سطح شدند و در مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفتند [۲۵]. شکل ۷ نمودار ضریب کلی انتقال جرم بر حسب غلظت نانو ذرات برای نانو ذرات سیلیکا و نانولوله‌های کربنی در قطر نازل ۳ mm را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل میزان افزایش ضریب انتقال جرم در نانو ذرات سیلیکا بسیار بیشتر از نانو لوله‌های کربنی است.

در همه نتایج بدست آمده، ضریب کلی انتقال جرم با غلظت نانو ذرات، ابتدا یک روند افزایشی و سپس یک روند کاهش‌ی دارد. دلیل افزایش ضریب انتقال جرم، جابه‌جایی مولکول‌های مایع در نتیجه حرکت براونی ذرات نانومتری (میکروکانوکشن) است. افزایش در غلظت نانو ذرات، احتمال تجمع و به هم پیوستگی ذرات را افزایش می‌دهد. زمانی که ذرات به هم نزدیک می‌شوند، زنجیره‌های اصلاح‌کننده‌ها ممکن است به هم گره خورده و یک جذب فیزیکی اتفاق بیفتد. در نتیجه قطرات در کنار هم تجمع می‌کنند و اثرات حرکات براونی روی آن‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه ضریب انتقال جرم نسبت به قبل روند کاهش‌ی را دنبال می‌کند.

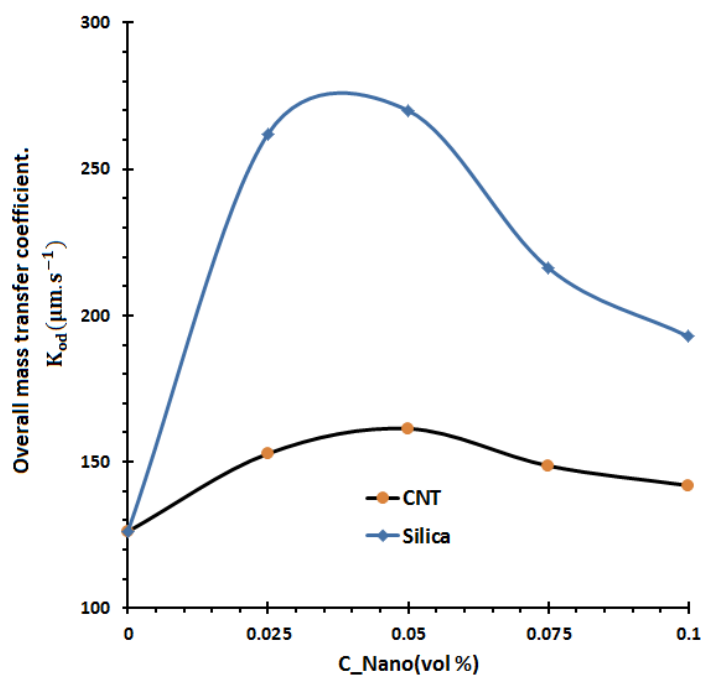
در این پژوهش افزایش انتقال جرم برای نانو سیالات حاوی نانولوله‌های کربنی بسیار کمتر از نانو ذرات سیلیکا مشاهده شد (شکل ۷). ماکزیمم میزان افزایش ضریب کلی انتقال جرم برای نانو لوله‌های کربنی ۲۷٪ و برای نانو سیلیکا ۱۱۹٪ بدست آمد که به ترتیب در درصدهای ۰/۰۴۷ و ۰/۰۳۸

میزان افزایش ضریب کلی انتقال جرم نانولوله‌های کربنی به دلایل گفته شده، اختلاف زیادی با نانوسیلیکا و نانوذرات گزارش شده در مرجع [۱۸] دارد.

ذرات سیلیکا و نانو ذرات استفاده شده در مرجع [۱۸] احتمالاً به دلیل خصوصیات سیستم استخراج و همچنین اختلاف جنس نانو ذرات می‌باشد که در واقع اختلاف زیادی نیست.



شکل (۶): نمودار ضریب کلی انتقال جرم بر حسب غلظت نانو ذرات در قطر نازل‌های مختلف



شکل (۷): نمودار ضریب کلی انتقال جرم بر حسب غلظت نانو ذرات برای نانولوله‌های کربنی (پژوهش حاضر) و نانو ذرات سیلیکا [۲۵]

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر حضور نانولوله‌های کربنی بر انتقال جرم و هیدرودینامیک یک سیستم استخراج مایع-مایع بررسی شد. به منظور پایداری مناسب این نانو لوله‌ها در فاز پراکنده، سطح آن‌ها به وسیله دودسیل پدید آید آب‌گریز شد. نمودار آنالیز FT-IR اصلاح سطح مناسب این نانو ذرات را تایید کرد. همچنین درجه آب‌گریزی 134° بدست آمد. استفاده از نانولوله‌های کربنی در فاز پراکنده باعث کاهش قطر متوسط و سرعت حد قطرات با شیب بسیار کمی شد که به دلیل کاهش کشش سطحی فاز پراکنده و کاهش اختلاف چگالی دو فاز است. قطر معادل قطرات در محدوده $0.7-0.55$ cm و سرعت حد قطرات در محدوده $11.4-10.5$ cm/s بدست آمد. همچنین نانولوله‌های کربنی ضریب کلی انتقال جرم را تا غلظت 0.47% نانوذرات افزایش و بعد از آن کاهش داد. ماکزیمم میزان افزایش ضریب انتقال جرم برای نانولوله‌های کربنی 27% و برای نانو ذرات سیلیکا اصلاح شده 119% بدست آمد. مقدار افزایش ضریب کلی انتقال جرم در مقایسه با نانو ذرات سیلیکا بسیار کمتر می‌باشد که به دلیل سرعت کم حرکات براونی در نانولوله‌های کربنی است. با افزایش قطر نازل نیز ضریب کلی انتقال جرم به دلیل افزایش قطر قطرات تولیدی افزایش یافت.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله لازم است از دستیاران آزمایشگاهی در دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشکده فیزیک، دانشکده شیمی و پژوهشکده بیوتکنولوژی و نانوتکنولوژی در دانشگاه صنعتی شریف و همچنین از اساتید و دانشجویان در پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم.

علائم اختصاری و نمادها

| | |
|-----------|---|
| K_d | ضریب کلی انتقال جرم ($\mu\text{m/s}$) |
| C | غلظت فاز پراکنده (mol/m^3) |
| r | شعاع کره (m) |
| d | قطر کره (m) |
| t | زمان (s) |
| E | ضریب تأثیر انتقال جرم |
| T | دما (K) |
| m_p | جرم نانوذرات (kg) |
| V_{rms} | ریشه میانگین مربعات سرعت (m/s) |
| V_t | سرعت حد (m/s) |

مراجع

- [1] R. Saidur, K. Leong, and H. Mohammad (2011) "A review on applications and challenges of nanofluids", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1646-1668
- [2] J. C. Maxwell (1881) "A treatise on electricity and magnetism", *Clarendon press*, 1, 1230-1248
- [3] S. U. Choi and J. Eastman (1995) "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles", *Argonne National Lab*, 3, 275-291
- [4] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, and N. Hishinuma (1993) "Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles", *Netsu Bussei*, 7, 227-233,
- [5] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, and X.-F. Peng (2003) "A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, 2665-2672
- [6] M. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer (2002) "Carbon nanotube composites for thermal management", *Applied Physics Letters*, 80, 2767-2769
- [7] Y. Yang, Z. G. Zhang, E. A. Grulke, W. B. Anderson, and G. Wu (2005) "Heat transfer properties of nanoparticle-in-fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48, 1107-1116
- [8] Y. Ding, H. Alias, D. Wen, and R. A. Williams (2006) "Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, pp. 240-250, 2006.
- [9] S. Witharana (2003) "Boiling of Refrigerants on Enhanced Surfaces and Boiling of Nanofluids", *Royal Institute of Technology*, 2, 290-301
- [10] J.P.Tu, N.Dinh, T.Theofanous (2004) "An experimental study of nanofluid boiling heat transfer", *The 6th International symposium on Heat Transfer*
- [11] D. Zhou, "Heat transfer enhancement of copper nanofluid with acoustic cavitation," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, pp. 3109-3117, 2004.
- [12] A. Ghadimi, R. Saidur, and H. Metselaar (2011) "A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 4051-4068
- [13] Y. Li, J. e. Zhou, S. Tung, E. Schneider, and S. Xi (2009) "A review on development of nanofluid preparation and characterization", *Powder Technology*, 196, 89-101

- [20] E. Nagy, T. Feczko, and B. Koroknai (2007) "Enhancement of oxygen mass transfer rate in the presence of nanosized particles", *Chemical Engineering Science*, 62, 7391-7398
- [21] Y. Kim, S.-M. Kwon, D.-Y. Kim, H.-S. Kim, and H.-J. Jin (2009) "Dispersity and stability measurements of functionalized multiwalled carbon nanotubes in organic solvents", *Current Applied Physics*, 9, 100-103
- [22] M. Henschke and A. Pfennig (1999) "Mass-transfer enhancement in single-drop extraction experiments", *AIChE journal*, 45, 2079-2086
- [23] J. Grace, T. Wairegi, and T. Nguyen (1976) "Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids", *Trans. Inst. Chem. Eng*, 54, 167-173
- [24] R. Clift, J. Grace, and M. Weber (1988) "Bubbles, Drops and Particles, Academic Press, New York
- [25] A. Nozari, D. Bastani, F. Najafi, A. Vahedi (2014) "Synthesis of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Its Applications in Mass Transfer", *The 5th International Conference on Nanostructure (ICNS5), Kish, Iran*, 417
- [14] S. Krishnamurthy, P. Bhattacharya, P. Phelan, and R. Prasher (2006) "Enhanced mass transport in nanofluids", *Nano letters*, 6, 419-423
- [15] W.-g. Kim, H. U. Kang, K.-m. Jung, and S. H. Kim (2008) "Synthesis of silica nanofluid and application to CO₂ absorption", *Separation Science and Technology*, 43, 3036-3055
- [16] M. Dagaonkar, H. Heeres, A. Beenackers, and V. Pangarkar (2003) "The application of fine TiO₂ particles for enhanced gas absorption", *Chemical Engineering Journal*, 92, 151-159
- [17] A. Bahmanyar, N. Khoobi, M. R. Mozdianfar, and H. Bahmanyar, (2011) "The influence of nanoparticles on hydrodynamic characteristics and mass transfer performance in a pulsed liquid-liquid extraction column", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 1198-1206
- [18] J. Saien and H. Bamdadi (2012), "Mass transfer from nanofluid single drops in liquid-liquid extraction process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 5157-5166
- [19] B. Olle, S. Bucak, T. C. Holmes, L. Bromberg, T. A. Hatton, and D. I. Wang (2006) "Enhancement of oxygen mass transfer using functionalized magnetic nanoparticles", *Industrial & engineering chemistry research*, 45, 4355-4363

The influence of carbon nanotubes on mass transfer and hydrodynamic in a liquid-liquid extraction system

Ali Nozari^{1,*}, Dariush Bastani¹, Farhood Najafi²

1. Department of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

A single-drop liquid-liquid extraction system in the presence of carbon nanotubes was studied in this investigation. Carbon nanotubes have a striking effect on heat transfer and due to the similarities between mass and heat transfer, these nanotubes were investigated in a mass transfer system. Furthermore, carbon nanotubes were compared with silica nanoparticles to specify the effects of molecular structure on mass transfer. Toluene, acetic acid and nanoparticles as dispersed phase and ionized water as continuous phase were chosen. The surface of carbon nanotubes were modified using dodecyl iodide in order to provide appropriate stability in the dispersed phase. The FT-IR test showed the acceptable modification of nanotubes. The angle of hydrophobicity which was measured by contact angle test, was 134°. Terminal velocity and drop size slightly decreased with nanoparticle concentrations. Equivalent drop diameters and terminal velocity were in the ranges 0.55-0.7 cm and 10.5-11.4 cm/s, respectively. The maximum enhancements of 27% and 119% for overall mass transfer coefficient were achieved in carbon nanotubes and silica nanoparticles, respectively. The increment in drops' diameter increased the overall mass transfer coefficient.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 9, 2014

Revised: Dec. 9, 2014

Accepted: Jan. 24, 2015

Key words:

Liquid-liquid extraction

Carbon nanotube

Mass transfer coefficient

Nano fluids

* Corresponding author
Nozari90@gmail.co

All right reserved.