





جهاد دانشگاهی
واحد تربیت مدرس

گزارش نهایی

عنوان

سنتز و پایدارسازی نانو گاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف جهت
کاربرد ازدیاد برداشت از مخازن نفت در مقیاس آزمایشگاهی

مجری

مهدی اسکندری

همکاران

سید سامان کهنه پوشی

رسول رسولی منش

بهار ۹۵

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۶	فهرست جدول‌ها.....
۷	فهرست شکل‌ها.....
۱۲	چکیده.....
۱۴	فصل ۱- معرفی و روش های سنتز ساختارهای مختلف گاما آلومینا.....
۱۴	۱-۱- مقدمه.....
۱۵	۲-۱- ترکیبات آلومینایی.....
۱۷	۱-۲-۱- اکسیدهای آلومینیوم (Al_2O_3).....
۱۸	۱-۱-۲-۱- آلفا آلومینا (α -Alumina).....
۱۹	۲-۱-۲-۱- کاپا آلومینا (K-Alumina).....
۱۹	۳-۱-۲-۱- چی آلومینا (χ -Alumina).....
۲۰	۴-۱-۲-۱- دلتا آلومینا (δ -Alumina).....
۲۱	۵-۱-۲-۱- تتا آلومینا (θ -Alumina).....
۲۱	۶-۱-۲-۱- اتا آلومینا (η -Alumina).....
۲۱	۷-۱-۲-۱- رو آلومینا (ρ -Alumina).....
۲۱	۸-۱-۲-۱- گاما آلومینا (γ -Alumina).....
۲۲	۳-۱- روشهای تولید نانو مواد.....
۲۳	۱-۳-۱- روش های تولید نانو ذرات.....
۲۳	۱-۱-۳-۱- چگالش از فاز بخار:.....

- ۲۳ سنتز شیمیایی ۲-۱-۳-۱
- ۲۴ فرایندهای حالت جامد ۳-۱-۳-۱
- ۲۴ روش های سنتز گاما آلومینا ۲-۳-۱
- ۲۵ روش سل-ژل به عنوان روش سنتز پودر گاما آلومینا ۴-۱
- ۲۷ روش های تولید ژل ۱-۴-۱
- ۲۷ ژل تهیه شده از نمک های غیر آلی (Gels from inorganic salts) ۱-۱-۴-۱
- ۲۷ ژل تولید شده از ذرات بسیار ریز (Gels from sols and fined particles) ۲-۱-۴-۱
- ۲۸ ژل های ناشی از ماده اولیه الکوکسید (Gels from alkoxides) ۳-۱-۴-۱
- ۲۸ ژل های آلومینایی ۲-۴-۱
- ۲۹ سل اکسی هیدروکسید آلومینیوم ۳-۴-۱
- ۳۲ نقش کاتالیست در هیدرولیز و تراکم ۱-۳-۴-۱
- ۳۳ لخته زدایی ۲-۳-۴-۱
- ۳۶ حرارت دهی ۴-۴-۱
- ۳۹ روش هیدروترمال ۱-۵-
- ۳۹ مکانیسم کلی روش هیدروترمال ۱-۵-۱
- ۴۰ اتوکلاو ۱-۱-۵-۱
- ۴۱ کلسینه کردن ۲-۱-۵-۱
- ۴۱ انواع روش های هیدروترمال ۲-۵-۱
- ۴۲ روش های مبتنی بر استفاده از افزودنی های آلی ۱-۲-۵-۱
- ۴۳ روش های مبتنی بر استفاده از قالب ۲-۲-۵-۱
- ۴۵ روش های مبتنی بر استفاده از زیرلایه ۳-۲-۵-۱

- ۳-۵-۱- شیوه‌های حرارت‌دهی در روش هیدروترمال ۴۶
- ۶-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه نانوساختارهای گاما آلومینا ۴۷
- ۱-۶-۱- نانوساختارهای تک و دو بعدی گاما آلومینا (میله، سیم، الیاف و صفحه) ۴۸
- فصل ۲- بررسی مطالعاتی استفاده از نانوساختارها در عملیات ازدیاد برداشت ۶۰**
- ۱-۲- بررسی کارآیی نانوذرات مختلف در زمینه ازدیاد برداشت ۶۰
- ۱-۱-۲- استفاده از نانوذرات پلی سیلیکونی به منظور تغییر ترشوندگی ۶۰
- ۲-۱-۲- استفاده از نانومولسیون هیبرید آلومینا- نانولوله‌های کربنی در دماهای مختلف ۶۱
- ۳-۱-۲- استفاده از نانوذرات سیلیکا و بررسی اثر خواص مختلف سنگ و سیال بر کارآیی آن ۶۵
- ۲-۲- کاربرد نانوذرات در روشهای حرارتی ازدیاد برداشت ۶۷
- ۱-۲-۲- استفاده از نانوذرات فلزی آهن نیکل و مس در روش حرارتی ازدیاد برداشت ۶۷
- ۲-۲-۲- استفاده از نانوذرات آهن و مس در روش انتشار امواج میکروویو ۶۸
- ۱-۲-۲-۲- بهبود خواص گرمایی سیال با استفاده از نانوذرات آهن، آلومینیوم، منیزیم و سیلیکا در روش انتشار امواج میکروویو ۶۹
- ۳-۲-۲- کارآیی نانوذرات آلومینیوم، نیکل، تیتانیوم و سیلیکون در بازیافت نفت سنگین به روش حرارتی ۷۱
- ۴-۲-۲- استفاده از نانوذرات گاما آلومینا در عملیات ازدیاد برداشت ۷۲
- ۱-۴-۲-۲- استفاده از امولسیون نانوذرات گاما آلومینا ۷۲
- ۲-۴-۲-۲- تاثیر استفاده از نانوذرات گاما آلومینا بر تغییرات ترشوندگی سنگ مخزنی کربناته ۷۳
- ۳-۴-۲-۲- بررسی اثر پارامترهای مختلف (دما، دبی، فشار) بر رفتار نانو سیال گاما آلومینا ۷۵
- ۳-۲- اثر امواج الکترومغناطیس بر بازیافت نفت ۷۶
- فصل ۳- روش های مشخصه یابی نانو ذرات و آزمایشات فاز نفتی ۸۰**
- ۱-۳- مقدمه ۸۰

- ۲-۳- مشخصه‌یابی ساختاری..... ۸۰
- ۱-۲-۳- پراش اشعه ایکس (XRD)..... ۸۱
- ۱-۱-۲-۳- کاربردهای XRD..... ۸۱
- ۲-۱-۲-۳- تعیین فاز (phase identification)..... ۸۱
- ۳-۱-۲-۳- بلورینگی (crystallinity)..... ۸۲
- ۳-۲-۱-۴- اندازه‌گیری حوزه‌های کریستالی (measuring crystalline size)..... ۸۲
- ۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۸۳
- ۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری..... ۸۳
- ۴-۲-۳- طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (UV-Vis Spec)..... ۸۳
- ۳-۳- مشخصه‌یابی شیمیایی..... ۸۴
- ۱-۳-۳- روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات..... ۸۴
- ۱-۱-۳-۳- DLS چگونه کار می‌کند؟..... ۸۵
- ۲-۳-۳- آنالیز Zeta potential..... ۸۶
- ۱-۲-۳-۳- پتانسیل زتا و پایداری کلئیدی..... ۸۸
- ۴-۳- آزمایش تعیین گرانیروی..... ۹۰
- ۱-۴-۳- گرانیروی..... ۹۲
- ۵-۳- آزمایش انتقال حرارت..... ۹۶
- فصل ۴- بخش تجربی سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا و استفاده آن در عملیات ازدیاد برداشت..... ۹۸**
- ۱-۴- مقدمه..... ۹۸
- ۲-۴- مواد مصرفی مورد نیاز..... ۹۸

- ۳-۴ - دستگاه و ابزار مورد نیاز..... ۹۸
- ۴-۴ - روش انجام آزمایش..... ۹۹
- ۴-۵- روش تولید سیال پایدار از نانوساختارهای گاما آلومینا..... ۱۰۱
- ۶-۴ - مواد و تجهیزات مورد استفاده آزمایشات فاز ازدیاد برداشت نفت..... ۱۰۲
- ۷-۴ - شرح آزمایشات ازدیاد برداشت..... ۱۰۳
- ۴-۷-۱ - آزمایشات مرحله ی اول (ارزیابی تأثیر نانوذرات بر خواص گرانروی و انتقال حرارت نفت سنگین)..... ۱۰۳
- ۴-۷-۲ - آزمایشات مرحله ی دوم (ارزیابی تأثیر نانوذرات بر میزان بازیافت نفت سنگین)..... ۱۰۵
- فصل ۵ - بحث و نتایج..... ۱۰۸**
- ۱-۵ - مقدمه..... ۱۰۸
- ۲-۵ - آنالیز ساختاری نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی..... ۱۱۲
- ۳-۵ - آنالیز مورفولوژی های نانوگاما آلومینا..... ۱۱۳
- ۴-۵ - طیف جذبی نانوگاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف..... ۱۱۷
- ۵-۵ - بررسی پایداری نانوسیال حاصل از نانوگاما آلومینا..... ۱۱۷
- ۶-۵ - بررسی شکل، غلظت و اندازه نانوذرات افزوده شده روی گرانروی نفت سنگین و انتقال حرارت نانو سیال..... ۱۱۸
- ۷-۵ - بررسی شکل، غلظت و اندازه نانوذرات افزوده شده روی انتقال حرارت نانو سیال..... ۱۲۱
- ۸-۵ - نتایج مربوط به بازیافت نفت..... ۱۲۱
- ۹-۵ - نتیجه گیری..... ۱۲۸

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: نتایج سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا در pH های مختلف [۳۹].....	۴۹
جدول ۲-۱: مقایسه بین روش های سنتز نانو ذرات گاما آلومینا.....	۵۹
جدول ۱-۲: نمونه نانوسیالات مور استفاده توسط Khosravani و همکاران.....	۷۲
جدول ۲-۲: خواص نانوذرات گاما آلومینای مورد استفاده در آزمایشات.....	۷۳
جدول ۱-۴: مواد مصرفی جهت سنتز نانوگاما آلومینا.....	۹۸
جدول ۲-۴: شرایط بهینه تولید نانوسیال پایدار از نانوساختارهای گاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف.....	۱۰۱
جدول ۳-۴: تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایشات.....	۱۰۲
جدول ۴-۴: مشخصات و ترکیب نمونه های مورد آزمایش.....	۱۰۷
جدول ۱-۵: نتایج مربوط به بازیافت های اولیه و ثانویه.....	۱۲۴

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: تبدیلات فازی هیدروکسیدها و اکسید های آلومینیوم [۳].....	۱۸
شکل ۲-۱: مکانیزم ژله ای شدن (رشد پلیمر) ، تحت شرایط اسیدی در ژل های سیلیکاتی (a) سل ، در حالیکه کاملاً از منطقه ی ژله ای شدن دور است، (b) سل، در نزدیکی منطقه ی ژله ای شدن، گیر افتادن ماکرو مولکول های اولیه، (c) نقطه ی ژله ای شدن، بوجود آمدن crosslinks (اتصال ماکرو مولکول ها).....	۳۶
شکل ۳-۱: بوجود آمدن کرنش متفاوت ، در حین خشک شدن. (a) قبل و (b) بعد از اولین مرحله ی ایجاد نیروی موئینگی.....	۳۷
شکل ۴-۱: شکل یک اتوکلاو نمونه.....	۴۰
شکل ۵-۱: قرارگیری سورفکتانت ها در محلول.....	۴۳
شکل ۶-۱: تولید نانوقفسه های اکسید آهن الف-شمتیک مراحل ب- تصویر SEM مراحل.....	۴۵
شکل ۷-۱: تولید آرایه های نانوساختار به روش الف SARG -ب HoEG-ج HeEG.....	۴۶
شکل ۸-۱: شیوه های حرارت دهی جدید در روش هیدروترمال الف- میدان مغناطیسی (MFA) ب- امواج ماکرو (MA).....	۴۷
شکل ۹-۱: تصاویر TEM نانوساختارهای گاما آلومینا در pH های مختلف [۳۹].....	۴۹
شکل ۱۰-۱- تصاویر TEM نانوساختارهای آلومینا سنتز شده در pH (a) ۴، (b) ۵، (d) ۶، (e) ۷ و (f) ۱۰. (c) تصویر HRTEM نمونه b و الگوی SAED [۴۰].....	۵۱
شکل ۱۱-۱- تصاویر SEM نانوالومینا در دماهای واکنش (a) ۹۰۰، (b) ۱۰۰۰، (c) ۱۱۰۰ و (d) ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد [۴۱].....	۵۳
شکل ۱۲-۱- تصاویر SEM نانوساختارهای آلومینا تحت سرعت های مختلف شارش گاز آرگون. (a) ۴۰، (b) ۱۰۰، (c) ۲۰۰ و (d) ۶۰۰ سیسی بر دقیقه [۴۱].....	۵۴

- شکل ۱-۱۳- تصاویر SEM نانو ساختارهای آلومینا بعد اشباع سوبوکسید آلومینیوم با افزایش اکسیژن در شارشهای مختلف گاز آرگون. (a) ۴۰، (b) ۱۵۰، (c) ۳۵۰ و (d) ۶۰۰ سیسی بر دقیقه [۴۱]..... ۵۵
- شکل ۱-۱۴- (a) تصویر SEM و (b) طیف XRD نانوتسمه آلومینا [۴۱]..... ۵۵
- شکل ۱-۱۵- طیف XRD نمونهها (a) قبل و (b) بعد از کلسینه کردن نمونهها [۴۴]..... ۵۷
- شکل ۱-۱۶- تصاویر TEM نمونهها (a و b) قبل و (c و d) بعد از کلسینه شدن [۴۴]..... ۵۸
- شکل ۱-۱۷- شماتیکی از مکانیسم تشکیل نانولولههای گاما آلومینا در فرآیند هیدروترمال..... ۵۸
- شکل ۲-۱: شمای خلاصه مراحل سنتز هیبرید آلومینا- نانولولههای کربنی [۴۸]..... ۶۳
- شکل ۲-۲: (الف) هیبرید آلومینا- نانو لولههای کربنی حاوی ۱۰٪ آلومینا، (ب) هیبرید آلومینا- نانو لولههای کربنی حاوی ۵۰٪ آلومینا، (ج) هیبرید آلومینا- نانولولههای کربنی حاوی ۷۰٪ آلومینا و (د) نانو ذرات آلومینا [۴۸]..... ۶۴
- شکل ۲-۳: (الف) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولوله های کربنی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، (ب) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولولههای کربنی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد، (ج) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولولههای کربنی در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد (سورفاکتانت مورد استفاده برای تهیه امولسیونهای مذکور، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) بوده است) [۴۸]..... ۶۵
- شکل ۲-۴: اثر اندازه نانوذرات بر بازیافت نفت [۴۹]..... ۶۶
- شکل ۲-۵: اثر دبی تزریقی نانو سیال بر بازیافت نفت [۴۹]..... ۶۶
- شکل ۲-۶: اثر دما بر بازیافت نفت [۴۹]..... ۶۷
- شکل ۲-۷: اثر اندازه ذرات آهن بر گرانیوی نفت سنگین در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد [۵۰]..... ۶۸
- شکل ۲-۸: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات MgO در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]..... ۶۹
- شکل ۲-۹: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات Al₂O₃ در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]..... ۷۰
- شکل ۲-۱۰: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات SiO₂ در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]..... ۷۰
- شکل ۲-۱۱: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات Fe₃O₄ در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]..... ۷۰
- شکل ۲-۱۲: اثر نانوذرات بر گرانیوی امولسیون [۵۳]..... ۷۱

- شکل ۲-۱۳: اثر نانوذرات بر کشش بین سطحی [۵۳]..... ۷۲
- شکل ۲-۱۴: تصاویر میکروسکوپی از نمونه امولسیونهای تهیه شده با سورفکتانت‌های (الف) CTAB، (ب) TX100، و (ج) SDBS..... ۷۳
- شکل ۲-۱۵: خاصیت ترشوندگی کلسیت در حالت طبیعی و در حضور آب شور..... ۷۴
- شکل ۲-۱۶: تغییرات خاصیت ترشوندگی کلسیت در اثر استفاده از نانوسیال گاما آلومینا با غلظت‌های مختلف..... ۷۴
- شکل ۲-۱۷: اثر میزان تزریق با دبیهای متفاوت بر میزان بازیافت برای نمونه سیالهای مختلف [۵۷]..... ۷۵
- شکل ۲-۱۸: اثر فرکانس الکترومغناطیس بر بازیافت نفت [۵۹]..... ۷۶
- شکل ۲-۱۹: شماتیکی از جریان Counter-current [۶۰]..... ۷۷
- شکل ۲-۲۰: شماتیکی از جریان Co-current [۶۰]..... ۷۷
- شکل ۲-۲۱: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام معمولی در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]..... ۷۸
- شکل ۲-۲۲: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام سنگین در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]..... ۷۹
- شکل ۲-۲۳: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام فوق سنگین در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]..... ۷۹
- شکل ۳-۱: شماتیکی از الگوی نقطه ای [۶۶]..... ۸۵
- شکل ۳-۲: شماتیکی از شدت نوسانات برای ذرات بزرگ و کوچک..... ۸۶
- شکل ۳-۳: نیروهای دافعه بین ذرات [۶۷]..... ۸۷
- شکل ۳-۴: نیروهای جاذبه بین ذرات [۶۷]..... ۸۷
- شکل ۳-۵: منحنی برهم‌کنش خالص، حاصل از تفاضل منحنی‌های جاذبه و دافعه [۶۷]..... ۸۹
- شکل ۳-۶: مقایسه ی گرانیوی موثر سیال نیوتونی و غیر نیوتونی..... ۹۲
- شکل ۳-۷: شماتیک سیستم آزمایشگاهی جهت انجام تست انتقال حرارت نمونه ها..... ۹۶

- شکل ۴-۱: سامانه آزمایشگاهی سنتز نانوگاما آلومینا..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲: نمونه های سنتز شده بعد از کلسینه..... ۱۰۰
- شکل ۴-۳: تصویر سیال پایدار ساخته شده از نانو گاما آلومینا..... ۱۰۱
- شکل ۴-۴: نمونه های مورد استفاده در آزمایشات با pH های مختلف..... ۱۰۲
- شکل ۴-۵: مخلوط نانوذره و آب مقطر..... ۱۰۳
- شکل ۴-۶: مخلوط نفت سنگین و نانوسیال پوشانده شده با فویل جهت حرارت دهی درون آون..... ۱۰۴
- شکل ۴-۷: جداسازی نفت سنگین از نانوسیال بعد از ته نشینی نانوسیال..... ۱۰۴
- شکل ۴-۸: (الف) حجم مشخص از گلس بیدهایی با سایزبندی مشخص. (ب) ظرف حاوی فیلتر متخلخل جهت عبوردهی سیال..... ۱۰۵
- شکل ۴-۹: مخلوط نانوسیال - نفت درون فضای متخلخل و بشر زیرین جهت جمع آوری سیال خروجی..... ۱۰۶
- شکل ۵-۱: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱..... ۱۰۸
- شکل ۵-۲: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۲..... ۱۰۹
- شکل ۵-۳: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۳..... ۱۰۹
- شکل ۵-۴: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۵..... ۱۰۹
- شکل ۵-۵: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۷..... ۱۱۰
- شکل ۵-۶: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۹..... ۱۱۰
- شکل ۵-۷: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱۱..... ۱۱۰
- شکل ۵-۸: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱۲..... ۱۱۱
- شکل ۵-۹: طیف XRD نانوگاما آلومینای کروی با استفاده از روش هیدروترمال..... ۱۱۳
- شکل ۵-۱۰: تصویر FESEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی کروی..... ۱۱۴

- شکل ۵-۱۱: تصویر TEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی کروی..... ۱۱۴
- شکل ۵-۱۲: تصویر FESEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی میله ای..... ۱۱۵
- شکل ۵-۱۳: تصویر TEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی میله ای..... ۱۱۶
- شکل ۵-۱۴: تصویر FESEM نانوذرات صفحه ای آلومینا..... ۱۱۶
- شکل ۵-۱۵: طیف جذبی نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای..... ۱۱۷
- شکل ۵-۱۶: نتایج زتا پتانسیل سیال پایدار شده نانوگاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف..... ۱۱۸
- شکل ۵-۱۷: میزان گرانیروی نمونه های مورد آزمایش..... ۱۱۹
- شکل ۵-۱۸: ضریب انتقال حرارتی نانو سیال Al_2O_3 -آب در غلظت های مختلف برای سه pH مختلف..... ۱۲۱
- شکل ۵-۱۹: مراحل مختلف تولید از مخازن هیدروکربوری..... ۱۲۳
- شکل ۵-۲۰: درصد بازیافت اولیه ی نمونه ها در محیط شبیه سازی شده در دمای اتاق..... ۱۲۵
- شکل ۵-۲۱: درصد بازیافت ثانویه ی نمونه ها در محیط شبیه سازی شده در دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد..... ۱۲۷

چکیده

در بخش اول این تحقیق مطالعات اولیه در زمینه معرفی و ساختارهای مختلف آلومینا انجام شده است. در ادامه فرآیندهای سنتز و عملیات حرارتی آلومینا و همچنین روش‌های مختلف تولید نانوساختارهای مختلف تک بعدی و دو بعدی نانوالومینا بحث شده است. همچنین اثرات پارامترهای مختلف بر روی مورفولوژی و اندازه نانوساختارها معرفی شده است. در نهایت استفاده از این نانوساختارها برای کاربری افزایش بازده در عملیات ازدیاد برداشت بررسی و نانوساختارهای مختلف معرفی شده است و پارامترهای مختلف تاثیرگذار بر عملکرد فرآیند ازدیاد برداشت بررسی شده است.

در بخش دوم این تحقیق طراحی آزمایشات جهت سنتز نانوساختارهای نانوگاما آلومینا با سه مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای انجام شده است و در ادامه با استفاده از روش شیمیایی هیدروترمال نانوساختارها سنتز و مشخصه یابی شدند. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد نمونه های سنتز شده دارای ساختار گاما می باشد و ناخالصی‌های دیگر در آن مشاهده نشده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد سه مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای به ترتیب در شرایط خنثی، اسیدی و بازی سنتز و در محدوده نانومقیاس می باشند. همچنین طیف جذبی سه نانوساختار با مورفولوژی های مختلف نشان داد گاف انرژی و جذب نوری نمونه ها در محدوده فرابنفش (حدود ۵ الکترون ولت) است که تایید کننده ساختار اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) می باشد. بعد از آماده سازی نانوساختارهای مختلف گاما آلومینا تولید سیال پایدار از آنها به منظور استفاده در تست های انتقال حرارت و افزایش بازیابی نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است.

در بخش سوم در قالب طرح دو آزمایش، تاثیر افزودن نانو سیال به نفت سنگین مورد بررسی قرار گرفت. با انجام تست‌های ویسکوزیته مشخص شد با اضافه کردن نانوسیال پایه آبی حاوی نانوذرات گاما آلومینا ویسکوزیته نفت

سنگین کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج مشخص شد نانوذره ذره با $\text{pH}=12$ با درصد غلظت وزنی ۰.۲۵، بیشترین کاهش ویسکوزیته را دارا بوده است.

در ادامه با اضافه کردن نانوسیال میزان بازیافت نفت ثانویه اندازه گیری شد که بیشترین بازیافت ثانویه نفت مربوط به همان نمونه با ویسکوزیته پایین می باشد.

همچنین برای اطمینان از نتایج کار، تست های انتقال حرارت نانوسیال های تولید شده انجام شد. برای نمونه $\text{pH}=12$ با درصد غلظت وزنی ۰.۲۵، ضریب انتقال حرارتی از ۰.۵۷، به ۰.۹ افزایش یافت که در توافق با نتایج کاهش ویسکوزیته می باشد.

فصل ۱- معرفی و روش های سنتز ساختارهای مختلف گاما آلومینا

۱-۱- مقدمه

هیدروکسیدهای آلومینیوم دربرگیرنده فازهای $Al(OH)_3$ (گیبسیت، بایریت و نردستراندیت)، $AlOOH$ (بوهمیت و دیاسپور) و $\Delta Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Tohdite) اکسیدهای آلومینیوم نیز شامل هفت فاز رو (ρ)، خی (χ)، اتا (η)، گاما (γ)، دلتا (δ)، تتا (θ) و آلفا (α) هستند. اما برای رسیدن به فاز گاما آلومینا، احتیاجی به تهیه بوهمیت است [۱].

سیستم کریستالی $\gamma-Al_2O_3$ (Gamma Alumina) بصورت تتراگونال (Tetragonal) است که موقعیت های هشت وجهی آن بطور کامل اشغال شده اند درحالیکه جای خالی های چهار وجهی بطور اتفاقی پر شده اند و موقعیت های خالی (جای خالی بوجود آمده) مسئول طبیعت جاذب گاما آلومینا می باشد. گاما آلومینا تا حدود دمای $780^\circ C$ پایدار است و سپس به دلتا، تتا و در نهایت در دماهای بالاتر به آلفا آلومینا تبدیل می گردد.

گاما آلومینا یکی از متداول ترین موادی است که در جذب کننده ها، کاتالیست ها و همچنین پایه های کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد. در بسیاری از کاربردهای صنعتی، برای فرایند جداسازی، تصفیه و تبدیل زنجیره های هیدروکربنی به یکدیگر از گرانول های آلومینا بصورت γ و η دارای خاصیت اسیدی ضعیف است اما به منظور پایه، بعنوان حامل خنثی در بسیاری از واکنش های شیمیایی شرکت می کند.

گاما آلومینا، ماده ای با کاربرد صنعتی وسیع است که موضوع تحقیقات علمی متعدد قرار گرفته است، این ماده پایه کاتالیست های موتوری، کاتالیست های صنعتی و بعنوان کاتالیست در تصفیه هیدروکربن ها مورد استفاده است. بدین ترتیب فرایندهای کاتالیستی را می توان مهمترین کاربرد گاما آلومینا دانست هر چند که امروزه زمینه های متفاوتی برای کاربرد گاما آلومینا وجود دارد که از جمله آنها پوشش های سرامیکی تامین کننده مقاومت به خوردگی یا پوشش حرارتی و تامین کننده سطح ویژه بالا است. در فرایندهای ترمودینامیکی نیز (وقتی که دما در

محدوده ی پایداری فاز مورد بحث قرار بگیرد و سطح ویژه کمیت مورد نظر باشد) فاز گاما نسبت به آلفا از ارجعیت بالاتری برخوردار است. در حال حاضر نیز در ازدیاد برداشت نفت از مخازن نفت قابل کاربرد می باشد.

بوهمیت (Boehmite) با میزان فاز کریستالی بالا، گاما آلومینا با سطح ویژه پایین تولید خواهد کرد. برای اساس گاما آلومینا با سطح ویژه بالا از بوهمیت با میزان فاز کریستالی کم، که معمولا از فاز ژله ای تهیه می شود بدست می آید. در حالت معمول سطح ویژه بین ۱۵۰ تا $230 \text{ m}^2/\text{gr}$ خواهد بود و این مقدار می تواند تا $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ نیز برسد. برای ژل آلومینایی روش های مختلفی وجود دارد که به سه دسته کلی زیر تقسیم می شوند:

ژل های تهیه شده از نمک های غیر آلی (Gels from inorganic salts)

ژل های تولید شده از سل و ذرات بسیار ریز (Gels from sols and fine particles)

ژل های تولید شده از ماده اولیه الکوکسید (Gels from alkoxides)

۱-۲- ترکیبات آلومینایی

آلومینا (Alumina) یا اکسید آلومینیوم، تنها اکسید جامد آلومینیوم می باشد که دارای فرمول شیمیایی Al_2O_3 است. ترکیبات آلومینایی، دارای کاربردهای متعدد در سرامیک های سنتی و پیشرفته در طول تاریخ بشر بوده اند. بیش از ۵۰۰۰ سال قبل از میلاد ، رس های آلومینایی در بین النهرین برای ساخت سفال های ظریف مورد استفاده قرار می گرفتند. در ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد ، بابلی ها و مصریان شروع به کاربرد ترکیبات آلومینایی بصورت عطر، رنگ و مواد دارویی کردند.

زمرد (Emerald) ، یاقوت کبود (Sapphire) و یاقوت قرمز (Ruby) جزء فرم های رنگی کریستال آلومینا هستند که حاوی مقادیری از ناخالصی می باشند. این سنگ های قیمتی از حدود ۸۰۰ سال قبل از میلاد بعنوان اشیاء زینتی و جواهرآلات مورد استفاده قرار گرفته اند.

دیرینه شناسی (Etymology) نشان دهنده این است که کلمه آلومینا (Alumina) از واژه Alumen گرفته شده است که لاتین Alum سولفات پتاسیم آلومینیوم ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$) می باشد.

رومیان از Alum بعنوان داروی بندآورنده خون، بعنوان معطر کننده و تثبیت کننده ی رنگ در رنگرزی استفاده می کردند. ذکر این نکته جالب است که بدانیم قدیمی ترین شرح برای کلمه Alum در کتاب دوم Herodotus مورخ یونانی (۴۸۵BC- ۴۲۰) جنگ های ایرانیان با یونانی ها آمده است، که در قرن های بعد این کلمه تنها توسط محققین رومی برگردانده شد اما کاربردی غیر از استفاده در علم مواد داشت.

در ۱۷۸۱، دی موروی^۱ پیشنهاد واژه لاتین جدید Alumine (Alumina) را ارائه کرد. در ۱۷۸۷، Lavoisier، بیان کرد که Alumina اکسید نوعی فلز می باشد، این فلز در آن زمان ناشناخته بود.

بعدها کلمه aluminum یا aluminium کنونی توسط Davy در سال ۱۸۰۷ پیشنهاد شد و او کلمه آلومینا را بر پایه فلز آلومینیوم در نظر گرفت.

بوکسیت (Bauxite)، رایج ترین سنگ معدن آلومینیوم است که توسط Berthier در معادن Bauxles فرانسه در سال ۱۸۲۱ کشف شد. در قرن ۱۹ محققان یافتند که بوکسیت شامل $Al(OH)_3$ و $AlOOH$ و مقادیر متفاوت سیلیکات آلومینیوم، دی اکسید تیتانیوم و ناخالصی های آهن می باشد [۲].

امروزه کلمه آلومینا بصورت کلی و گاه مبهم و سر بسته، در نوشتارها برای اشاره به ترکیب $Al(OH)_3$ بکار برده می شود. تعریف آلومینا (Alumina) نیز در فرهنگ لغت آکسفورد (۱۹۸۹) بصورت گنک آورده شده است: از تشکیل

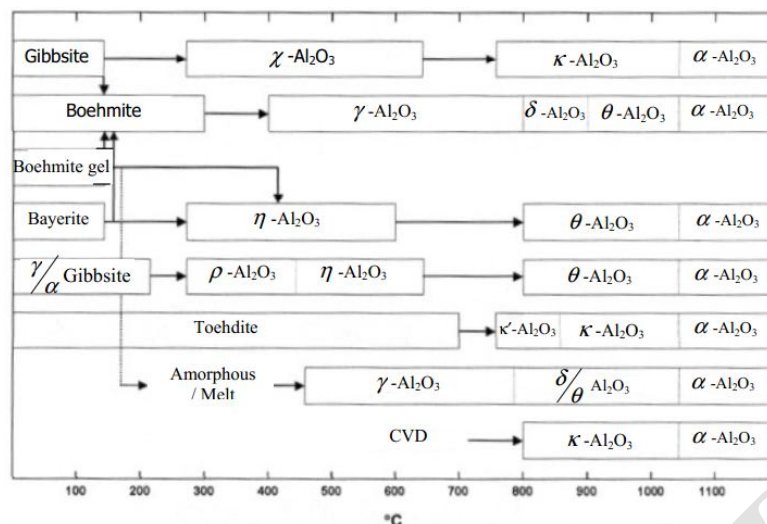
^۱ De Morveau

دهنده های زمین، سفید رنگ، غیر محلول، بی مزه، ماده آمورف، تنها اکسید فلز آلومینیوم، بر پایه alum و اصلی ترین تشکیل دهنده ی رسی ها و ...

در سال ۲۰۰۱، مقدار ۴۸۴۸۸۰۰۰ تن ماده اولیه آلومینا (هیدروکسید) تولید و به فازهای گوناگون آلومینا تبدیل شده است اما در این بین باید توجه داشت که کراندوم (Corundum) موارد کاربرد تکنولوژیکی و صنعتی گسترده ای را به خود اختصاص داده در حالی که می توان گفت گاما آلومینا با کاربردهای پوششی، کاتالیست های موتوری، کاتالیست های صنعتی، مبادله کننده های یونی و پرکننده ها و ... بعد از آلفا آلومینا در جایگاه دوم کاربرد قرار دارد.

۱-۲-۱- اکسیدهای آلومینیوم (Al_2O_3)

تغییرات فازی ترکیبات هیدروکسیدی و اکسیدی آلومینیوم در شکل ۱-۱ آورده شده است، آنچه در این نمودار و نمودارهای مشابه قابل توجه است، این است که چگونگی واکنش، سینتیک تبدیلات و حتی نوع ماده اولیه (اندازه، شکل، میزان ناخالصی)، علاوه بر تاثیرگذاری روی محصول، بر دمای تبدیلات فازی نیز موثر است [۳]. بر این اساس با توجه به مطالعه منابع مختلف می توان بر هر یک از تبدیلات فازی و ناحیه پایداری آن محدوده وسیعی را در نظر گرفت.



شکل ۱-۱: تبدیلات فازی هیدروکسیدها و اکسیدهای آلومینیوم [۳].

۱-۱-۲-۱ - آلفا آلومینا (α - Alumina)

آلومینایی که تا حدود 1200°C حرارت دیده باشد در سال ۱۹۱۶ توسط مروین^۱ و رنکین^۲، α - آلومینا نام گرفت. این دو محقق همچنین پیشنهاد ساختار جدید بتا - آلومینا را ارائه کردند که مقدار سدیم (قلیا) در ساختار آن وجود داشت. آلفا آلومینا با کاربردهای وسیع سنتی و تکنیکی بخش عمده ای از محصولات آلومینایی را به خود اختصاص داده است.

^۱ Merwin

^۲ Rankin

۲-۱-۲-۱- کاپا آلومینا (K-Alumina)

از شکل ۱-۱ می توان دریافت که فاز کاپا^۳ با توجه به مواد اولیه و روش تولید آن از ۸۰۰ تا ۱۰۵۰ C° پایدار است و حدود ۱۰۵۰ C° به آلفا تبدیل خواهد شد. کاپا فازی است که بصورت عادی از کریستال های ریز گیبسیت در محدوده دمای ۱۰۰۰ تا ۱۰۵۰ C° بدست می آید. ترشن^۴ و پاپی^۵ پیشنهاد کردند که کاپا مخلوطی از کاپا واقعی^۶ و دلتا آلومینا است [۴].

۳-۱-۲-۱- چی آلومینا (γ-Alumina)

با آب زدایی از گیبسیت فاز جدیدی حاصل خواهد شد. خروج گروه های OH منجر به ۳۳٪ کاهش وزن آن می شود که بدین ترتیب دانسیته از مقدار ۲/۲۴ gr/cm^۳ به ۳/۹۸ gr/cm^۳ افزایش خواهد یافت [۵]. فاز γ کمترین پایداری را در میان فاز های آلومینا دار می باشد و دارای بیشترین بی نظمی در ساختار است، با جای خالی اشغال نشده Al^{۳+} در شبکه اکسیژنی مشخص می شود که این خصوصیت پایداری حرارتی پایین را به همراه خواهد داشت . بدین صورت که با افزایش دمای Al^{۳+} از جای خالی چهاروجهی بجای خالی هشت وجهی تغییر موقعیت می دهد و شبکه رومبوئدرال K را بوجود می آورد. این در حالی است که در دمای بالا که فاز α پایدار است تنها جای خالی های هشت وجهی توسط Al^{۳+} اشغال خواهد شد.

^۳ Kappa

^۴ Tertion

^۵Papee

^۶True Kappa

۴-۱-۲-۱ - دلتا آلومینا (δ -Alumina)

اولین الگوی دلتا آلومینا توسط استامپت^۷ از آبگیری بوهمیت با مقدار کم سودا در دمای 1000°C برای یک ساعت حرارت دهی بدست آمد. بعدها روک شی^۸ و روی منز^۹ روش‌های متعدد برای تهیه فاز دلتا پیشنهاد کردند که ناشی از حضور ناخالصی در ساختار بود. مطابق با تحقیقات (۱۹۵۸) ترشن و پاگی^{۱۰} δ - Al_2O_3 فاز میانی γ و θ است. هر چند که (۱۹۹۷) اکونر^{۱۰} و همکارانش گزارش‌هایی مبنی بر ندیدن فاز δ ارائه داده اند [۶].

بحث فوق زمانی پیچیده تر می شود که بدانیم در سال ۱۹۸۰، مک کونل^{۱۱} و ویلسون^{۱۲} توجیه کردند که δ - Al_2O_3 ناشی از در نظر گرفتن سه سلول γ - Al_2O_3 است که بدین ترتیب ساختار اسپینل حاصل خواهد شد (تمایزی بین δ ، γ قائل نشده اند). اما نظر فوق با اسپکتروسکوپی کاهش انرژی الکترون (electron energy loss spectroscopy) (EELS) که توسط Hrench (۱۹۹۸) صورت گرفت تصدیق شد، به طوری که او نتوانست هیچ تفاوتی بین دو پلی مرف بدست آورد. اما نکته قابل ذکر نتایج پچرمن^{۱۳} و همکارانش (۱۹۹۹) ناشی از تست IR و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) است. این تحقیق مشخص کرد که نتایج در نظر گرفتن سه سلول واحد صحیح نیست و باید مخلوطی از فازهای گاما و دلتا را در نظر گرفت [۷].

^۷ Stumpt

^۸ Rookshy

^۹ Roaymans

^{۱۰} Oconnor

^{۱۱} Mc Connell

^{۱۲} Wilson

^{۱۳} Pecharroman

۱-۲-۵- تتا آلومینا (Alumina - θ)

تتا دارای ریخت لوزی، شکل بی نظم (غیاب پیک ۸۰ درجه) و هم ریخت اتا (η) است و دارای ساختار مونوکلینیک می باشد. تتا آلومینا را می توان از حرارت دهی بایریت برای یک ساعت در دمای $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ و در هوای خشک بدست آورد [۸].

۱-۲-۶- اتا آلومینا (Alumina - η)

با توجه به شکل ۱-۱ مشخص است که اتا آلومینا از دو روش تولید می شود. الف) از ماده اولیه بایریت ، ب) از محصول اولیه بوهمیت ژله ای. اطلاعات موثق چندانی در مورد مشخصه های کریستال وجود ندارد و همانند دلتا آلومینا تحقیقات پراکنده ای با نتایج متنوع برای این ساختار ذکر شده است [۴].

۱-۲-۷- رو آلومینا (Alumina - ρ)

فازی است که در خلاء حاصل می شود و به طور ذاتی آمورف است. با آگیری از فاز ρ در دمای $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ می توان به بایریتی بسیار خالص دست یافت (Tertian, Papee).

۱-۲-۸- گاما آلومینا (Alumina - γ)

سلول واحد γ - Al_2O_3 دارای شکل تتراگونال است و موقعیت های هشت وجهی آن بطور کامل توسط اکسیژن اشغال شده است در حالیکه جای خالی چها روجهی بطور اتفاقی (تصادفی) پر شده اند و موقعیت خالی است که مسئول طبیعت جاذب γ - Al_2O_3 است [۹]. تحقیقات برخی محققین دیگر نشان می دهد که فرمول استوکیومتری γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ نوشته می شود که n بین صفر و $0/63$ است.

با بررسی سطح γ - Al_2O_3 مشخص شده که امکان وجود گروه های هیدروکسیلی در آن وجود دارد بطوریکه تعداد آنها وابسته به عدد همسایگی یون Al و درجه آب زدایی است.

براساس آنچه (۱۹۶۴) لی پنز^۱ و دی‌بوار^۲ بیان کردند، تبدیل گاما آلومینا از بوهمیت در دمای ۳۵۰ تا ۴۰۰°C روی روی خواهد داد و تا دمای حدود ۸۰۰°C فاز غالب خواهد بود [۱۰-۱۲].

۳-۱- روش‌های تولید نانو مواد

نانو مواد با روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند. بعضی از این روش‌ها سال‌های متمادی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و برخی دیگر در سال‌های اخیر گزارش شده‌اند. اما می‌توان گفت سه روش اصلی برای تهیه نانو مواد وجود دارند که عبارتند از:

(۱) روش‌های مکانیکی

(۲) روش‌های فیزیکی

(۳) روش‌های شیمیایی

هر یک از روش‌ها ویژگی خاص خود را دارند زیرا متناسب با روشی که برای ساخت مواد انتخاب می‌شود ویژگی محصول نهایی متفاوت خواهد بود. نکته دیگر اینکه بعضی از روش‌ها برای ساخت دسته خاصی از مواد مناسب هستند. در روش‌های فیزیکی و شیمیایی روند تهیه مواد از چینش اتم‌ها یا مولکول‌ها آغاز و با ساخت نانو مواد پایدار شده پایان می‌پذیرد. در واقع این همان تکنیک از پایین به بالا است. اما روش‌های مکانیکی برعکس این روش‌ها است یعنی این روش، روش بالا به پایین محسوب می‌شود و نانو مواد ساخته شده نتیجه خرد شدن و تغییر و تغییر شکل مواد توده‌ای مربوطه است. در روش فیزیکی بیشتر واکنش در فاز گاز انجام می‌شود، روش فاز بخار و

^۱ Lippens

^۲ de Boer

محلول می توان در تهیه پودرها و پوشش‌ها استفاده کرد. اما از روش‌های مکانیکی فقط در تهیه پودرها می توان بهره برد. تولید نانومواد با استفاده از واکنش‌های شیمیایی در مقایسه با روش فیزیکی، بسیار ارزانتر و در دسترس تر است.

۱-۳-۱- روش های تولید نانو ذرات

برای تولید نانو ذرات روش‌های بسیار متنوعی وجود دارد. این روش‌ها اساساً به سه گروه تقسیم می شوند. چگالش از یک بخار، سنتز شیمیایی و فرایندهای حالت جامد نظیر آسیاب کردن.

۱-۳-۱-۱- چگالش از فاز بخار:

روش چگالش از فاز بخار شامل تبخیر یک فلز جامد و سپس چگالش سریع آن برای تشکیل خوشه‌های نانومتری است که به صورت پودر ته‌نشین می‌شوند. مهمترین مزیت این روش میزان کم آلودگی است. در نهایت اندازه ذره با تغییر پارامترهایی نظیر دما و محیط گاز و سرعت تبخیر کنترل می‌شود. روش تبخیر در خلاء بر روی مایعات روان (VERL) و روش سیم انفجاری جزء روش‌های چگالش از یک بخار محسوب می‌شود.

۱-۳-۱-۲- سنتز شیمیایی

استفاده از روش سنتز شیمیایی شامل رشد نانوذرات در یک محیط مایع حاوی انواع واکنشگرها است. روش سل ژل نمونه چنین روشی است، در روش‌های شیمیایی اندازه نهایی ذره را می‌توان با توقف فرایند هنگامی که اندازه مطلوب به دست آمد یا با انتخاب مواد شیمیایی تشکیل دهنده ذرات پایدار و توقف رشد در یک اندازه خاص کنترل نمود. این روش‌ها معمولاً کم هزینه و پر حجم هستند، اما آلودگی حاصل از مواد شیمیایی می‌تواند یک مشکل باشد.

۱-۳-۳- فرایندهای حالت جامد

از روش فرایندهای جامد (آسیاب یا پودر کردن) می‌توان برای ایجاد نانوذرات استفاده نمود. خواص نانوذرات حاصل تحت تأثیر نوع ماده آسیاب‌کننده، زمان آسیاب و محیط اتمسفری آن قرار می‌گیرد. از این روش می‌توان برای تولید نانوذرات از موادی استفاده نمود که در دو روش قبلی به آسانی تولید نمی‌شوند.

عمدتاً از روش رشد نانو شیمیایی شامل رشد نانو ذرات در یک واسطه‌ی مایع حاوی انواع واکنش‌گرها است، استفاده می‌شود. روش سل-ژل (Sol-Gel) و هیدروترمال نمونه‌ای از چنین روشی است. در فرایند سل-ژل می‌توان از گستره وسیعی از مواد برای تولید مواد توده‌ای همچون شیشه‌های ویژه یا فیلم‌های نازک نانوذرات، یا نانوذرات به طور کلی استفاده شود. از آنجا که این که این فرایند به طور عادی در دماهای نسبتاً پایین (یعنی نزدیک به دمای اتاق) انجام می‌گیرد. استفاده از آن به عنوان یک روش ارزان قیمت تولید مواد توده‌ای توجه صنعتی روز افزونی را جلب کرده‌است.

۱-۳-۲- روش‌های سنتز گاما آلومینا

امروزه روش‌های بسیاری به عنوان مثال روش الکتروشیمیایی [۱۳]، روش هیدروترمال [۱۴]، روش سل-ژل [۱۵] و روش تجزیه حرارتی [۱۶] برای تهیه در ابعاد نانو وجود دارد. روش هیدروترمال، چون هم کنترل پذیر است و هم قابلیت بلورین شدن بالایی برای مواد دارد برای تولید AIOOH بیشتر استفاده شده است و برای اولین بار بوگوش از روش هیدروترمال برای ساخت AIOOH فیبری شکل استفاده نمود.

در فرایند سنتز این مواد، از سورفکتانت برای متراکم کردن ذرات و تشکیل ساختار توخالی بوهمیت استفاده می‌شود.

اما استفاده از آن باعث جذب روی سطح و دشواری کاربرد نمونه به دلیل ناخالصی‌های موجود می‌شود. مناسب‌ترین استراتژی‌های سنتز بوهمیت، روش‌های بر پایه ی بخار مانند روش هیدروترمال و بدون استفاده از

سورفکتانت می باشد . بوهمیت توسط شرایط مختلف و مواد اولیه مختلفی توسط رو هیدروترمال سنتز شده است [۱۷-۱۹]. نوع رسوب دهنده، pH محلول، دما و زمان سنتز بر روی شکل و ساختار بوهمیت سنتز شده در این فرایند نقش اساسی را دارند.

۱-۴- روش سل-ژل به عنوان روش سنتز پودر گاما آلومینا

شروع تفکر و استفاده از فرایند سل - ژل به دوران باستان نسبت داده می شود که برای تهیه انواع محصولات از مواد اولیه کلوئیدی استفاده می کردند. برای مثال در رنگ های مربوط به نقاشی های غارها که مربوط به ۱۷۰۰۰ سال پیش است رنگدانه های^۳ پودر اکسید آهن ، کربن و رس ها استفاده شده است که برخی از آنها برای پراکنده کردن ذرات از روغن های طبیعی استفاده شده است پیشرفت قابل ملاحظه در پیشینه سل - ژل و مواد مورد استفاده در این محدوده به شیشه آبی^۴ مربوط است که توسط ون هلمونت^۵ در سال ۱۶۴۴ توضیح داده شده است. شیشه های آبی، با حل کردن مواد سیلیکاتی در محیط قلیلی و سپس اسیدی کردن آن بدست می آید. ضمن اینکه ون هلمونت در آن زمان دریافت که با اضافه کردن اسید، وزن ماده ی بدست آمده با وزن سیلیکات اولیه معادل است در حالی که از لحاظ سفتی و حجم با هم متفاوت هستند. در قرن ۱۹ با استفاده از ژل های هیدروکسیدی متنوع، اکسیدهای فلزی تهیه شد، برای مثال، زیرکونیا با استفاده از حرارت دهی ژل های هیدروکسید زیرکونیوم، زیرکونات مس سبز از حرارت دهی نمک زیرکونیا و نمک مس در حضور آمونیا و اکسید

^۳ Pigments

^۴ water glass

^۵ Von helmont

اورانیوم، به وسیله حرارت دهی هیدروکسید اورانیوم بدست آمد. البته باید توجه داشت که پیشرفت و توسعه اصلی و پایه تکنولوژیکی روش سل - ژل در ابتدا با اکسیدهای سیلیکن همراه بود.

در سال ۱۸۴۵، ابل من^۶ اولین الکوکسید فلزی را از واکنش تتراکلرید سیلیکن با الکل بدست آورد. او مشاهده کرد که محصول بدست آمده، تتراآتوکسی سیلان، در حین هیدرولیز در زمان طولانی و در شرایط اتمسفر به ژل تبدیل می شود.

در سال ۱۹۳۰، وقتی برخی یافته ها در مورد بدست آمدن ترکیبات آلی سیلیکن از پلیمرهای سیلوکسان^۷ بدست آمد، محققین بسیاری سعی در بدست آوردن اطلاعات و یافته های جدیدی در طول هیدرولیز و تراکم ساختار در حین تبدیلات سل به ژل کردند و بدین ترتیب تئوری ژله ای شدن از طریق تجمع یافتن ذرات جامد سل توسط گره^۸ بیان شد. او با تعویض آب در شبکه ژلی سیلیکا به جای حلال های آلی توانست به شبکه جامد بهم پیوسته ی متخلخل دست یابد. بعدها هارد^۹ از طریق سل - ژل اسکلت جامد پلیمری، با استفاده از فاز مایع و اسید سیلیک بدست آورد. بعد از این تئوری ها بود که ساختار ژل سیلیکا بعنوان یک شبکه جامد بهم پیوسته پذیرفته شد. تحقیقات و کاوش های بعدی بر روی فهمیدن مکانیزم واکنش و تغییرات در فرایند ژله ای شدن متمرکز شد و در سال ۱۹۷۰، له ونه^{۱۰} و تاماس^{۱۱} و دیس لیچ^{۱۲} بطور مستقل شیشه های چند ترکیبی را با کنترل فرایند هیدرولیز و

^۶ Ebelmen

^۷ Siloxan

^۸ Graham

^۹ Hurd

^{۱۰} Levene

تراکم الکوکسیدها بدست آوردند. در سال ۱۹۷۵ نیز که مبنای کار تحقیقاتی این پروژه بر پایه آن است ژلی با ساختار یکپارچه بدست آمد. این ژل در محدوده وسیعی از دما حالت شیشه ای دارد.

اما امروزه محدوده وسیعی از مواد در اشکال و کاربردهای گوناگون را می توان از روش سل – ژل بدست آورد.

۱-۴-۱- روش های تولید ژل

تقسیم بندی های گوناگونی برای ژل ها وجود دارد. در این قسمت به بررسی ژل ها براساس مواد اولیه مورد استفاده در ساخت آن ها می پردازیم.

۱-۴-۱-۱ ژل تهیه شده از نمک های غیر آلی (Gels from inorganic salts)

این گونه مواد اولیه دارای قیمت کمتری نسبت به مواد اولیه دیگر، برای تولید سل هستند. واکنش های پلیمریزاسیون تحت تاثیر شرایط ماده ی اولیه (pH، غلظت) دما، pH سیستم و ویژگی های اضافه شونده ها و شرایط پیرسازی^۳ است و در طول واکنش، pH مهمترین فاکتور تعیین کننده ویژگی های تخلخل ژل نهایی است.

۱-۴-۱-۲ ژل تولید شده از ذرات بسیار ریز (Gels from sols and fined particles)

مکانیزم ژله ای شدن در این مواد وجود پیوند هیدروژنی بین ذرات پودر می باشد که سبب ایجاد شبکه سه بعدی ژل می گردد، ضمن اینکه استحکام شبکه فراهم می شود. در این مورد اندازه ذرات و تعداد پیوند های موجود از عوامل تعیین کننده در کنترل حجم تخلخل ها و قطر تخلخل می باشد.

^۱ Thamas

^۲ Dislich

^۳ Aging

۳-۱-۴-۱ ژل های ناشی از ماده اولیه الکوکسید (Gels from alkoxides)

ماده اولیه این نوع ژل الکوکسید فلز می باشد که نسبتا گران است و به تفضیل برای ژل های آلومینایی توضیح داده می شود [۲۰-۲۲].

۱-۴-۲- ژل های آلومینایی

هیدروکسیدهای آلومینیوم ژلی مورد توجه زیادی هستند که بخاطر کاربردهای تکنیکی مهم برای تهیه کاتالیستو جاذب ها می باشد. کرات^۱ و ویل استاتر^۲ انواع مختلفی از ژل را تهیه کردند که بیشترین مواد ژلی را از رسوب محلول سولفات آلومینیوم (نمک آلومینیوم) با آمونیا در دمای زیر 60°C بدست آوردند [۲۳، ۲۴]. ژل های فیبری را می توان از واکنش جیوه و آلومینیوم تهیه کرد [۲۵]. همچنین ژل های با خلوص بسیار بالا را می توان از الکوکسید های آلومینیوم بدست آورد [۲۶-۲۹].

بدین ترتیب روش تهیه ژل ها بر روی مرفولوژی ذرات تاثیرگذار است، ژل های آمورف از ذرات کروی ریز در حد 30°A تهیه می شوند. ترکویش^۳ و هی لیار^۴ و مشاهده کردند که با پیرسازی ژل ذرات رشته ای به صفحات مستطیلی تبدیل می گردد.

کورامر^۱ و همکاران با استفاده از محلول بازی آبی کلرید (نیترات) آلومینیوم به همراه اوره و آمونیوم با نمک های فلزهای قلیایی در pH حدود ۳/۵ تا ۷ به هیدروسل آلومینایی دست یافتند، این هیدروسل در مایع عدم انحلال آب

^۱ Kraut

^۲ Willstatter

^۳ Turkevich

^۴ Hillier

قرار داده می شود (۵۲ تا ۱۰۰ C° بمدت ۱۰ ساعت) و این حالت اوره تجزیه می شود (pH=۸). هسو^۲ و باتیس^۳ نیز دریافتند که نسبت مولی NaOH به Al^{۳+} فاکتور بسیار مهمی در آماده سازی ژل های سولفاتی و کلریدی است. وقتی این نسبت کمتر از ۲/۷۵ باشد، ژل تولید شده آمورف است و تا ۶ ماه پایدار خواهد ماند. وقتی این نسبت ۳ تا ۳/۳ باشد، بایریت، نردستراندیت^۴ یا گیبسیت یا مخلوطی از آنها در طول زمان بدست خواهد آمد.

۱-۴-۳- سل اکسی هیدروکسید آلومینیوم

بر اساس مواد اولیه دو روش مهم برای تهیه سل بوهمیت (شبه بوهمیت) وجود دارد. اولین روش بر پایه کار تحقیقاتی (۱۹۷۳) یولداس^۵ است و شامل هیدرولیز الکوکسید با نسبت بالای آب (داغ) است، در حالیکه برای رسیدن به غلظت بالا می توان از طریق تبخیر حلال (آب) عمل کرد. در روش مشابه دیگر از همین دسته که در آن مرحله افزایش غلظت از طریق تبخیر وجود ندارد، می توان بطور مستقیم به غلظت های بالا دست یافت. بدین صورت که، الکوکسید بصورت آهسته و در طول زمان به آب داغ اضافه می شود، در حین اضافه شدن، هسته های بی شکل و بزرگ ظاهر می شوند. در این مورد باید توجه داشت که در حین افزودن، هم زدن شدید نیز باید برقرار باشد. روش دوم بر پایه نمک های غیر آلی (کلرید، نیترات و سولفات) می باشد که در این حالت نحوه تهیه سل با آنچه در مورد الکوکسید اشاره شد متفاوت است. برای درک بهتر موضوع فوق و آشنا شدن با تفاوت ها و مشابهت-

^۱ Coramer

^۲ Hsu

^۳ Bates

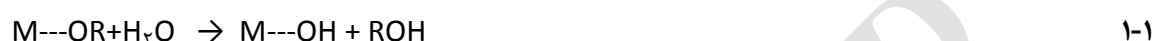
^۴ Nodrstrandite

^۵ yoldas

های هر دو روش ، به بررسی مراحل واکنش ها می پردازیم. از لحاظ چگونگی واکنش های شیمیایی در هر دو روش مکانیزم های هیدرولیز و تراکم^۱ وجود دارند.

در روش های با مواد اولیه آلی، اساس کار بر رشد پلیمرهای اکسی فلز در حلال است [۳۰]. و شامل مراحل زیر می شود:

گام اول : آبگیری^۲ از طریق هیدرولیز گروه های الکوکسید:



M ، فلز و OR گروه الکوکسیدی می باشد.

اگر غلظت الکوکسید پایین باشد قبل از مرحله ی ژله ای شدن شکل گیری کلئید رخ می دهد.

گام دوم : پیشرفت واکنش های تراکمی (polycondensation) ، فرایندی است که منجر به شکل گیری زنجیره ی oligomer و پلیمر ها (براساس رقابت دو مکانیزم) بر پایه اسکلت اکسی فلز و واکنش گروه های الکوکسی باقیمانده می شود.



شکل گیری پل های اکسیژنی (alcoxolation, oxolation)



^۱ Condensation

^۲ Hydroxilation

شکل گیری پل های هیدروکسیدی ، وقتی که عدد همسایگی فلز مرکزی اشباع نشده باشد. که X ، H یا R است.

سرعت (Kinetic) واکنش های Olation (شکل گیری پل های هیدروکسیدی) معمولاً سریعتر از Oxolation می باشد در اینجا لازم است براساس مطالب ارائه شده به تعریف منطقی برخی واژه های مورد نیاز پردازیم [۳۱].

سل : در حالیکه ساختار پلیمری (کلونیدی) ، هنوز به شکل (اندازه) ماکروسکوپی نرسیده است. در تعریف متداول ، سل ، سیستم کلونیدی (ذرات پراکنده در محیط ، با ابعاد زیر میکرون) است که در محیط گاز یا مایع متفرق است.

ژل : وقتی که باز ترکیب (recombination) پلیمر (کلونید) های اکسید فلزی ، ساختار انبوه و در هم پیچیده (bushy structure) را تولید می کنند در حالیکه تمام حجم حلال را در بر می گیرد.

رسوب : در صورتی ظاهر می شود که واکنش های مرحله ی ژله ای شدن ، ساختاری با تراکم بیشتر از ساختار این مرحله (اندازه ذرات بزرگ) تولید کنند که به پارامترهای زیر وابسته است:

- ❖ نسبت هیدرولیز (h)
- ❖ استفاده از کاتالیست ، تولید لیگاندهای پیچیده و وجود عامل های هسته دوست
- ❖ نیروی موجود بین گروه های الکوکسیدی
- ❖ طبیعت حلال
- ❖ دما

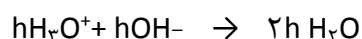
فعالیت شیمیایی الکوکسید های فلزی از طریق واکنش های هسته دوستی وابستگی شدیدی به عوامل زیر دارد:

- ۱- استحکام هسته دوستی و شاخصه الکترون دوستی اتم فلز
- ۲- توانایی به افزایش دادن عدد همسایگی (N-Z).

Al^{+3} با شعاع $A^{\circ} 0.5$ ، در pH کمتر از ۳ بصورت هیدرولیز نشده $[Al(OH)_2]^{+3}$ است که با افزایش pH ، تمایل به هیدرولیز شدن خواهد داشت :



۴-۱



که h نسبت مولی هیدرولیز تعریف می شود که معادل نسبت AL: OH در معادلات بالا است. و به دنبال آن تراکم (از طریق oxolation یا olation) اکسی هیدروکسید یا هیدروکسید چند هسته ای را نتیجه خواهد داد که می تواند پایداری محصول را مشخص کند، در این حالت رسوب نیمه پایدار می تواند به آهستگی حل شود. بنابراین محصول نهایی بسیار حساس به شرایط هیدرولیز از جمله دما، زمان و روش کار می باشد (دلیل ناپایداری بایریت) [۳۲]. مقادیر بیشتر از $h = 2/46$ (مقدار تئوری Al_{13}) تراکم (condensation) سریع و در نتیجه آمورف یا کریستاله شدن ضعیف محصول روی خواهد داد. به همین دلیل است که فاز شبه بوهمیت در الگوی XRD مشخص می شود. بدین ترتیب، درجه نظم کریستالی، اندازه ذرات و ترکیب شیمیایی محصول ژلی بسیار وابسته به دما، سرعت رسوب، pH نهایی، ترکیب یون ها، غلظت مخلوط اولیه و زمان کهنگی دارد.

۱-۳-۴-۱ نقش کاتالیست در هیدرولیز و تراکم

کاتالیست های اسید یا باز می توانند بر روی سرعت هیدرولیز و سرعت تراکم و در نتیجه روی ساختار محصول بدست آمده تاثیر بگذارند. اسیدها H^+ خود را به گروه بار منفی الکوکسید می دهند و سرعت واکنش را افزایش می دهند [۳۳].



۵-۱

و اگر میزان آب کافی باشد هیدرولیز بصورت کامل صورت می گیرد.

اضافه کردن باز در برخی شرایط باعث افزایش سرعت هیدرولیز $(\text{Si}(\text{OR})_4)$ و در برخی دیگر $\text{Ti}(\text{OBSU})$ سبب کاهش سرعت خواهد شد، این ممکن است بخاطر اضافه شدن گروه OH^- و کاهش میزان بار جزئی باشد اما سرعت تراکم بطور کلی در شرایط بازی افزایش می یابد و سبب تراکم بیشتر زنجیره ها می شود.

مقالات زیادی تاثیر کاتالیست های متنوع بازی و اسیدی را در تبدیلات سل به ژل مورد بررسی قرار داده اند، کاتالیست های اسید همانند HCl و HNO_3 باعث افزایش سرعت هیدرولیز می شوند و این پدیده از طریق واکنش الکترون دوستی صورت می گیرد. سرعت هیدرولیز هر چه از $\text{pH}=7$ به سمت اسیدی پیش برویم به طور یکنواخت افزایش می یابد، اما باید توجه داشت که واکنش تراکم در $\text{pH}=2$ به کمترین سرعت خود می رسد، ضمن اینکه سل های تهیه شده با کاتالیست های اسیدی احتیاج به زمان ژله ای شدن دارند و ژل تولید شده، در مرحله خشک شدن با مقدار زیادی انقباض روبرو خواهد شد. در صورتیکه ژل تهیه شده با کاتالیست بازی (آمونیا) دارای انقباض کمتری در مرحله خشک شدن خواهد بود که از دلایل آن به بهم پیوستن ذرات و در نتیجه تشکیل ذرات ثانویه (اگلومره) اشاره کرد.

۱-۳-۲- لخته زدایی

لخته زدایی^۱، به بیان ساده، پایدار کردن کلئید در اثر جذب بار بر روی سطح ذرات است. برای بدست آوردن بیشترین حجم برای رسوب باید پتانسیل زتا^۲ بیشترین مقدار خود را دارا باشد. ضمن اینکه محدوده اندازه ذرات نیز بر روی دانسیته تراکم تاثیرگذار است زیرا وقتی دو نوع ذره بزرگ و ریز در درون سوسپانسیون سرامیکی موجود باشد، نیروی جاذبه و اندروالس ذرات درشت بیشتر است و با جذب ذرات کوچکتر سبب رسوب همزمان دو نوع ذره

^۱ Pepization

^۲ Zeta potential

در سوسپانسیون می‌شود. با این تفاسیر، شیمی سطح (پتانسیل زتا) نقش اصلی را بر روی پایداری سوسپانسیون بازی می‌کند، اما باید توجه داشت که دانسیته تراکم (دانسیته رسوب) به شکل ذرات، اندازه پراکندگی اندازه ذرات نیز وابسته است و بیشترین پایداری برای سوسپانسیون وقتی است که پتانسیل زتا بیشترین مقدار خود را دارا باشد (بیشترین حجم رسوب بعد از خشک شدن).

اما باید متذکر شد در لخته زدایی احتیاج به یک حداقل مقدار اسید، برای انجام واکنش است ضمن اینکه درجه حرارت سوسپانسیون برای زمان مشخص باید بالا باشد. اضافه کردن اسید، باعث تغییر pH سیستم خواهد شد، اما آنچه که در این مورد دارای اهمیت است، نوع اسید است که نقش بسیار مهمتری نسبت به pH در سیستم بازی می‌کند. برای مثال اضافه کردن H_2SO_4 در حالیکه pH در همان محدوده مورد نظر است (برای اسید همانند HCl) نمی‌تواند نتایج مطلوب و شرایط پایدار سوسپانسیون را فراهم کند. وجود بار با علامت متفاوت روی سطح ذرات هیدروکسید سبب آگلومره شدن غیریکنواخت ذرات خواهد شد. در حین لخته زدایی با همزدن، آگلومره شکسته خواهند شد و بدین ترتیب می‌توان پراکندگی باریکی از ذرات بدست آورد.

از جمله پارامترهای موثر در مرحله لخته زدایی، می‌توان به میزان و نوع اسید (نمک) مورد استفاده، دمای لخته زدایی و نسبت آب به پودر اولیه اشاره کرد. لخته زدایی سل در دمای پایین تنها وقتی حاصل می‌شود که مقدار اسید بالایی مصرف شود.

سطح ذرات بوهمیت، شبیه دیگر اکسیدها، از گروه‌های هیدروکسیلی پوشیده شده است (در آب) این گروه‌ها دارای خاصیت آمفوتریک هستند و سطح ذرات می‌تواند بار مثبت یا منفی بگیرد که بستگی به pH دارد.



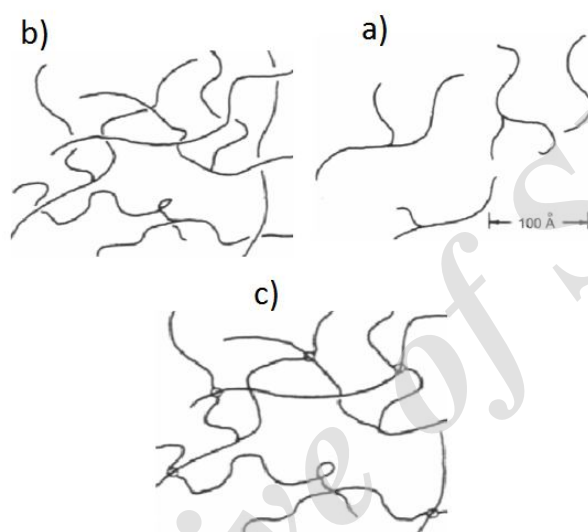
تفاوت در بار سطح را می توان با اندازه گیری تحریک الکتروفوریتیک توضیح داد. تحریک^۳ در $pH = 7/8$ تقریباً صفر است این نقطه، نقطه ایزو الکتريک گفته می شود و از مشخصه های پودر است، تحرک با کاهش pH و افزایش بار مثبت، افزایش می یابد و در $pH = 6$ به ماکزیمم مقدار خود می رسد، تقریباً همین رفتار (سیر صعودی تحرک) در pH بزرگتر از $7/8$ با افزایش بار منفی مشاهده می شود. این در حالیست که در حضور کاتالیست بازی در منطقه هیدرولیز نشده، جدایش فازی را خواهیم داشت در نتیجه زنجیره های جدا از هم و ذرات کروی متراکم بوجود خواهد آمد.

بدین ترتیب تفاوت در قابلیت تحرک را می توان ناشی از دانسیته بار و در هم رفتن لایه ها توضیح داد. اما در مورد هم زدن باید اشاره کرد که هم زدن موجب شکسته شدن آگلومرها در محلول اسیدی خواهد شد ولی در محلول های نزدیک به حالت خنثی، هم خوردن اثر زیادی بر روی کوچک شدن آگلومرها نخواهد داشت و در pH نزدیک به ۸، آگلومرهای بزرگ بخاطر وجود حرکت براونی و در نتیجه برخورد ذرات با یکدیگر بوجود می آید

اسید بکار برده شده باید قابلیت تبخیر یا اکسید شدن را در مرحله حرارت دهی داشته باشد. اسید را می توان برای به تعدیل رساندن اندازه تخلخل ها نیز بکار برد، با افزایش میزان اسید اندازه ذرات کاهش می یابد. با توجه به یافته های یولداس با افزایش میزان اسید به بیشتر از $0/1 \text{ mol}$ حجم تخلخل ها کاهش شدیدی خواهد یافت [۳۴]. اضافه کردن اسید و باز به سل می تواند سبب درگیر شدن ذرات با یکدیگر و در نتیجه ایجاد ساختار ژله ای گردد که ساختار و خواص ژل بدست آمده بستگی به pH نهایی، دما و بطور کلی تمامی عوامل تاثیرگذار بر تبدیل سل به ژل دارد.

^۳ Mobility

مکانیزم ژله ای شدن سل آلومینا با استفاده از ماده اولیه الکوکسید متفاوت از آن چیزی است که در مورد الکوکسیدهای سیلیکون وجود دارد، آنچه مورد سل سیلیکا وجود دارد این است که تاثیر گذاری متقابل بین زنجیره های آلی سبب ژله ای شدن سل می شود (شکل ۲-۳). در حالیکه در سل آلومینا رشد کلونید و رسوب گذاری مجدد علت ژله ای شدن محسوب می شود (ostwald ripening) و در نهایت شبکه سه بعدی ژل بوجود می آید. براین اساس، شکل ذرات بعد از ژله ای شدن تغییر خواهد کرد.



شکل ۲-۱: مکانیزم ژله ای شدن (رشد پلیمر) ، تحت شرایط اسیدی در ژل های سیلیکاتی (a) سل ، در حالیکه کاملاً از منطقه ی ژله ای شدن دور است، (b) سل، در نزدیکی منطقه ی ژله ای شدن، گیر افتادن ماکرو مولکول های اولیه، (c) نقطه ی ژله ای شدن، بوجود آمدن crosslinks (اتصال ماکرو مولکول ها)

۱-۴-۴- حرارت دهی

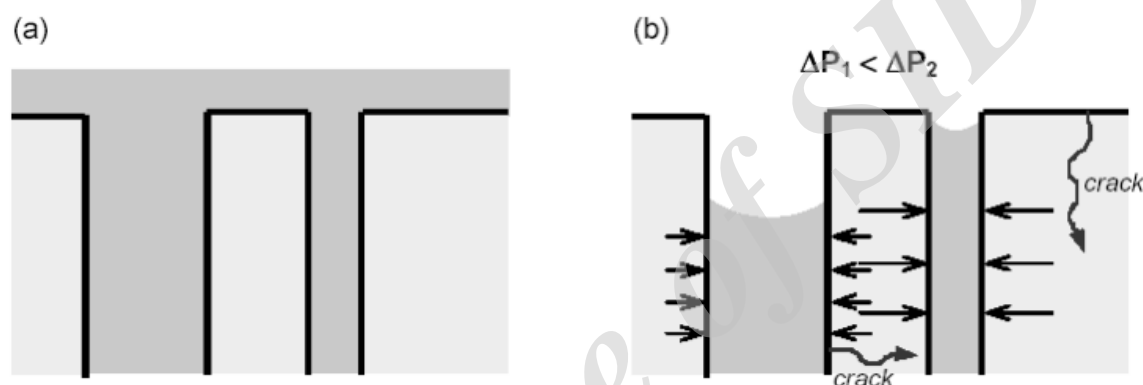
در سنتز پودرهای سرامیکی محدودیت و نقاط بحرانی کمتری وجود دارد. اما اگر قطعات یکپارچه مورد نظر باشد، باید کمترین تنش و تغییر در اثر نیروی موئینگی در شبکه ژل وجود داشته باشد. در مرحله اول خشک کردن، کاهش در حجم ژل معادل حجم حلال خارج شده از شبکه است این در حالی است که ژل هنوز خاصیت انعطاف پذیری خود را دارد و بازسازی ساختار سه بعدی ممکن است باعث کاهش حجم بیشتر ژل شود. با ادامه مرحله

حرارت دهی شبکه ژل مستحکم تر شده و خروج حلال منجر به ایجاد تنش موئینگی در ساختار می شود (شکل ۳-۱)، فشار موئینگی (Δp) در موئینه های استوانه ای با شعاع r ، با زاویه ی ترشوندگی θ بصورت زیر خواهد بود [۳۵].

$$\Delta p = 2 \gamma_{lv} \cos \theta / r$$

۸-۱

۷: تنش سطحی



شکل ۳-۱: بوجود آمدن کرنش متفاوت، در حین خشک شدن. (a) قبل و (b) بعد از اولین مرحله ی ایجاد نیروی موئینگی.

خروج حلال منجر به شکل گیری سطوح با شعاع های مثبت و منفی (تقعر و تحدب سطح) می شود و در نهایت تفاوت شعاع تخلخل ها باعث عدم تعادل (برابری) فشار موئینگی در تخلخل ها شده و بدین ترتیب $\sigma_1 < \sigma_2$ خواهد شد و در نتیجه وجود این پارامتر $[\sigma_2 - \sigma_1]$ ، ترک شکل خواهد گرفت. بدین ترتیب تنش موجود در ساختار و تمایل به ترک ژل را می توان با پارامترهای متوسط اندازه تخلخل ها و پراکندگی اندازه تخلخل از لحاظ کمی تخمین زد [۲۲].

در حالت کلی نیروی موئینگی و ترک را می توان با پارامترهای زیر کاهش داد:

- استحکام بخشیدن به شبکه ژلی در اثر استفاده از تقویت کننده های متنوع

- توسعه دادن (بزرگ تر کردن) اندازه تخلخل ها
- کاهش تنش سطحی مایع با استفاده از فعال کننده های سطحی که در مرحله ی تهیه سل (سوسپانسیون) یا ژله ای شدن مورد استفاده قرار می گیرند.
- ساختن سطح آب دوست
- استفاده از مکانیزم خشک کردن انجمادی (freeze - drying) برای خشک کردن ژل
- انجام دادن حرارت دهی زیر شرایط بحرانی (خشک کردن ژل با متانول در اتوکلاو یا خشک کردن در حضور گاز آرگن برای از بین بردن اثر الکل).

یکی از این روش های جلوگیری از بروز ترک، خشک کردن فوق بحرانی (supercritical) است که در این روش آب جایگزین الکل شده و تحت شرایط بحرانی خارج می گردد، از معایب این روش ، استفاده از دما و اعمال فشار بالا در این فرایند است. دومین راه حل خشک کردن انجمادی است. در اثر این روش مایع موجود در ژل منجمد شده و در اثر اعمال خلاء تصعید می گردد ، این عمل برای جلوگیری از بروز تنش موئینگی در ساختار است و از معایب این روش این است که بخاطر حضور کریستال های آب (آب کریستاله) برخی تخلخل ها خراب شده و در نهایت در ساختار تخلخل ها ، فروریختگی^۴ دیده می شود. سومین راه پیشنهادی برای جلوگیری از حضور ترک ساختمان ژل خشک شده، کنترل تخلخل ها است، در ژل با تخلخل های بزرگ و یکنواخت تنش موئینگی کاهش می یابد و در پایان استفاده از اضافه شونده های شیمیایی برای کنترل خشک کردن توصیه می گردد ، اساس این روش بر پایه خشک شدن آهسته و آرام است که در آن تخلخل های یکنواخت و هم شکل حاصل می شود از معایب این روش هم تغییر در خواص و ویژگی های فرایند سل - ژل است. بطوریکه با اضافه کردن هر یک از فاکتورهای شیمیایی، پارامترهای زیادی در طول مرحله ی تبدیل سل به ژل تغییر خواهد کرد.

^۴ Collapse

۱-۵- روش هیدروترمال

از میان تمامی روش‌های پیشرفته تولید نانوذرات، روش هیدروترمال توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. واژه هیدروترمال دارای منشاء زمین شناختی است (از این واژه برای اولین بار یک زمین‌شناس انگلیسی در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا، که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود، استفاده کرد). منشاء تولید بزرگ‌ترین تک بلورهای موجود در طبیعت و مقدار بسیار زیادی از تک بلورهای مصنوعی ساخته شده در آزمایشگاه‌ها، هیدروترمال است. در ابتدا فرآیند هیدروترمال به واکنش‌های شیمیایی (همگن یا ناهمگن) در حضور حلال در دما و فشار بالا اطلاق می‌شد. در اواخر قرن بیستم، همایشی بین المللی بین‌رشته‌ای با عنوان فرآیند هیدروترمال برگزار گردید. دستاورد این همایش گسترش اطلاعات در مورد ترمودینامیک این فرآیند بود و منجر به کاهش چشمگیر شرایط دما و فشار این فرآیند و سوق یافتن آن به سمت شیمی سبز گردید. امروزه روش تولید هیدروترمال سهمی تقریباً معادل ۶ درصد را در تولید مواد پیشرفته دارد. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد‌ها با نانوساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و ... با استفاده از این روش تهیه می‌شوند [۳۶].

۱-۵-۱- مکانیسم کلی روش هیدروترمال

هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد کریستالها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می‌شود. در گذشته سنتز هیدروترمال در دما و فشار بالا و بیشتر در حالت بحرانی (دمایی است که در بالاتر از آن دما نمی‌توان در ماده با افزایش فشار یا کاهش حجم تغییر فاز ایجاد کرد) صورت می‌گرفت، اما امروزه با شناخت حلال‌های مناسب برای هر واکنش و با کمک روش‌های جدید انرژی‌دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکرو و یا میدان‌های مغناطیسی) این روش در دما و فشارهای پایین‌تر نیز استفاده می‌شود.

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و اصطلاحاً مهر و موم می‌شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت دهی می‌شوند [۳۷].

۱-۱-۵-۱ اتوکلاو

از این وسیله برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنشها که نیاز به دما و فشار بالا است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی که معمولاً به شکل یک استوانه دردار است تا ابعاد صنعتی متغیر است. شکل ۱-۴ یک اتوکلاو نمونه را نشان می‌دهد. اتوکلاوها با توجه به کاری که انجام می‌دهند دارای حجم‌های مختلف می‌باشند.



شکل ۱-۴: شکل یک اتوکلاو نمونه

۱-۵-۱-۲- کلسینه کردن

کلسینه کردن به عملیات حرارتی‌ای گفته می‌شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می‌شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات سنتزی آنها را حرارت داده و کلسینه می‌کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با بلوری شدن ذرات، به هم چسبیدگی و کلوخه شدن آنها نیز اتفاق می‌افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

مزایای روش هیدروترمال بازدهی بالا، کنترل‌پذیری مطلوب، آسان بودن روش، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست است.

۱-۵-۲- انواع روش‌های هیدروترمال

شرایط سیستم واکنش و همچنین شرایط محیطی، بر روند پیشرفت واکنش و محصولات تولیدی آن بسیار تاثیرگذارند. برای کنترل ابعاد و مورفولوژی (ریخت‌شناسی) محصولات تولیدی از مواد مختلفی به عنوان افزودنی، قالب و یا زیرلایه می‌توان کمک گرفت. برمبنای این مواد و حالات مختلف شرایط سیستم و محیط، چند روش کلی سنتز هیدروترمال در مقالات گزارش شده است. در ادامه به بررسی تاثیر استفاده از مواد مختلف و شیوه‌های حرارت‌دهی متفاوت در روش تولید هیدروترمال می‌پردازیم. برخی از پارامترهای تعیین کننده شرایط سیستم واکنش؛ غلظت پیش ماده‌ها، pH، زمان، فشار، افزودنی‌های آلی و نوع قالب هستند.

یکی از معیارهای سنجش مناسب بودن یک روش تولید، دامنه ابعادی ذرات تولیدی است. با فرض یکسان بودن ماده اولیه، روش تولید و شرایط یکسان (سیستم/محیطی)، بازهم همه ذرات تولید شده دارای ابعاد یکسانی نیستند. هر چه ابعاد ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر باشد (اصطلاحاً دامنه ابعادی محصول محدودتر باشد) برای ما مطلوب‌تر است.

۱-۵-۲-۱ روش های مبتنی بر استفاده از افزودنی های آلی

برای کنترل مورفولوژی ذرات تولیدی و کنترل روند پیشرفت واکنش در فرآیند هیدروترمال می توان از افزودنی های آلی استفاده کرد. بسته به ماهیت شیمیایی افزودنی ها و محلول، این افزودنی ها می توانند به عنوان عامل احیا کننده و یا عامل جذب در واکنش شیمیایی بین واکنش دهنده ها شرکت کنند. از جمله افزودنی های آلی پرکاربرد در این فرآیند می توان به سورفکتانت ها، زیست مولکول ها، مایعات یونی، اسیدهای آلی و حلال های آلی اشاره کرد. به عنوان مثال در روش های SA (Surfactant Assisted) از سورفکتانت ها برای کنترل مورفولوژی نانوذرات تولیدی استفاده می کنند. سورفکتانت ها ترکیباتی آلی هستند که دو سر آب دوست و آب گریز دارند. آنها در محلول جهت گیری می کنند. بدین ترتیب که سر آب دوست آنها در تماس با محلول قرار گرفته و سر آب گریز آنها به دور واکنش دهنده ها قرار گرفته و تجمعاتی از واکنش دهنده ها درون محلول ایجاد می کند که اصطلاحاً به آنها مایسل گفته می شود. بسته به غلظت سورفکتانت، مایسل های شکل گرفته می توانند به شکل های مختلف مانند کروی، استوانه ای و ... باشند [۳۶].

در بعضی روش های هیدروترمال، ذراتی در نقش قالب برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات تولیدی به سیستم واکنش اضافه می شوند. از لحاظ تئوری با کمک قالب ها می توان به طور دقیقی نانوذرات مطلوب را به اصطلاح پرینت کرد. اما انجام این کار به طور عملی با چالش هایی رو به روست. قالب ها باید طوری انتخاب شوند تا علاوه بر فراهم کردن بستر مناسب برای شکل گیری نانوذرات، با مواد سازگاری داشته باشند و در عین حال پس از اتمام واکنش به سادگی قابل جداسازی از نانوذرات تولیدی باشند. بسته به شیوه جدا کردن قالب از محصول تولیدی و نیز شیوه استفاده از قالب در واکنش، روش های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از قالب به ۴ دسته تقسیم می شوند

➡ افزودن و حذف قالب یا: Add & Remove Template (A & RT) در این روش قالب در شروع واکنش،

مانند واکنش دهنده ها، وارد محفظه واکنش شده و پس از اتمام فرآیند هیدروترمال از طریق کلسینه

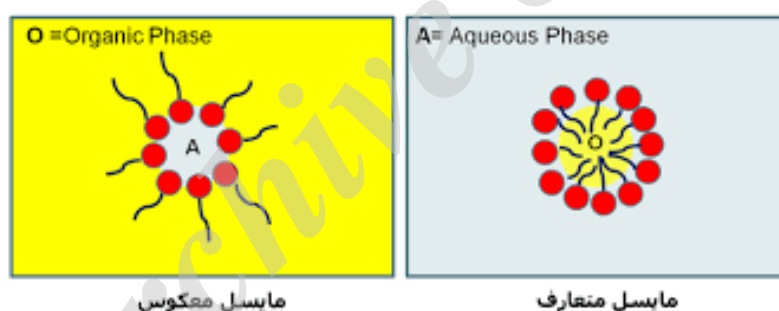
کردن و یا با محلول سازی از فرآورده ها جدا می گردد.

افزودن و خود حذف شدن قالب یا Add & Self Removed Template (A & SRT) در این روش هم قالب قبل از شروع واکنش وارد محفظه می‌شود، اما در حین فرآیند هیدروترمال با واکنش-دهنده‌ها، برای تولید فرآورده، واکنش داده و از بین می‌رود.

خود افزودن و حذف قالب یا Self Added & Remove Template (SA & RT) در این روش، قالب در حین فرآیند هیدروترمال تولید شده و پس از اتمام فرآیند از طریق کلیسنة کردن از فرآورده جدا می‌گردد.

خود افزودن و خود حذف شدن قالب یا Self Added & Self Removed Template (SA & SRT) در این روش قالب در حین فرآیند تولید شده، با سایر واکنش‌دهنده‌ها واکنش می‌دهد و از بین می‌رود.

شکل ۵-۱ قرارگیری سورفکتانت‌ها در محلول را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱: قرارگیری سورفکتانت‌ها در محلول

۱-۵-۲-۲ روش‌های مبتنی بر استفاده از قالب

در بعضی روش‌های هیدروترمال، ذراتی در نقش قالب برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات تولیدی به سیستم واکنش اضافه می‌شوند. از لحاظ تئوری با کمک قالب‌ها می‌توان به طور دقیقی نانوذرات مطلوب را به اصطلاح پرینت کرد. اما انجام این کار به طور عملی با چالش‌هایی رو به روست. قالب‌ها باید طوری انتخاب شوند تا علاوه بر

فراهم کردن بستر مناسب برای شکل-گیری نانوذرات، با مواد سازگاری داشته باشند و در عین حال پس از اتمام واکنش به سادگی قابل جداسازی از نانوذرات تولیدی باشند. بسته به شیوه جدا کردن قالب از محصول تولیدی و نیز شیوه استفاده از قالب در واکنش، روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از قالب به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

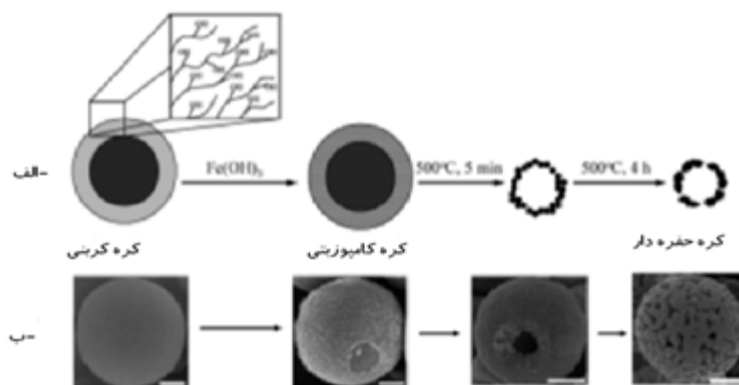
[۳۸]

➤ افزودن و حذف قالب یا: Add & Remove Template (A & RT) در این روش قالب در شروع واکنش، مانند واکنش‌دهنده‌ها، وارد محفظه واکنش شده و پس از اتمام فرآیند هیدروترمال از طریق کلسینه کردن و یا با محلول‌سازی از فرآورده‌ها جدا می‌گردد.

➤ افزودن و خود حذف شدن قالب یا: Add & Self Removed Template (A & SRT) در این روش هم قالب قبل از شروع واکنش وارد محفظه می‌شود، اما در حین فرآیند هیدروترمال با واکنش‌دهنده‌ها، برای تولید فرآورده، واکنش داده و از بین می‌رود.

➤ خود افزودن و حذف قالب یا: Self Added & Remove Template (SA & RT) در این روش، قالب در حین فرآیند هیدروترمال تولید شده و پس از اتمام فرآیند از طریق کلسینه کردن از فرآورده جدا می‌گردد.

➤ خود افزودن و خود حذف شدن قالب یا: Self Added & Self Removed Template (SA & SRT) در این روش قالب در حین فرآیند تولید شده، با سایر واکنش‌دهنده‌ها واکنش می‌دهد و از بین می‌رود. شکل ۶-۱ تولید نانوقفسه‌های اکسید آهن را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶: تولید نانوقفسه‌های اکسید آهن الف-شما تیک مراحل ب- تصویر SEM مراحل

به عنوان مثال می‌توان از کره‌های کربنی به عنوان قالبی برای ساخت نانوقفسه‌های اکسید آهن استفاده کرد. (شکل ۱-۶) کره‌های کربنی ابتدا به محلول واکنش افزوده می‌شوند. گروه‌های عاملی موجود در سطح کره‌های کربنی باعث جذب و شکل‌گیری اکسید آهن در سطح می‌شوند. پس از پایان واکنش، کره‌های کربنی با کلسینه کردن از درون نانوقفسه‌های اکسید آهن شکل گرفته، خارج می‌شوند.

۱-۵-۲-۳ روش‌های مبتنی بر استفاده از زیرلایه

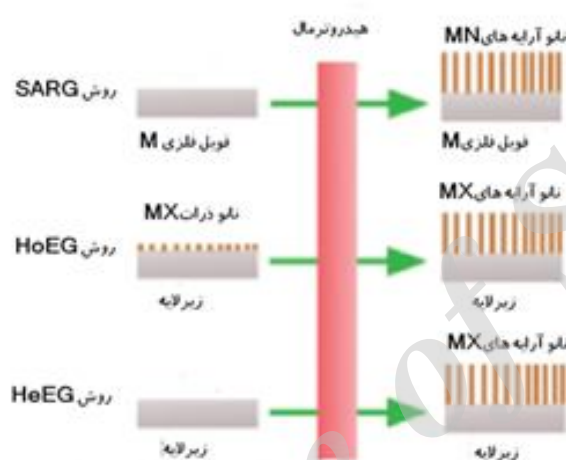
از روش هیدروترمال همچنین می‌توان به عنوان جایگزینی با هزینه کمتر برای روش‌های لایه نشانی CVD و یا PVD استفاده کرد. برای تولید آرایه‌های نانو ساختار به این روش کفایت زیرلایه مناسبی انتخاب کرده و درون محفظه واکنش قرار دهیم. بسته به جنس و نقش زیرلایه می‌توانیم ۳ روش هیدروترمال متفاوت داشته باشیم:

✚ زیرلایه به عنوان بستر رشد یا SARG (Substrate As Reactant Growth) در این روش زیرلایه فویلی فلزی است و علاوه بر ایفای نقش به عنوان بستر برای رشد آرایه‌های نانو، به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها نیز عمل می‌کند.

✚ رشد اپیتکسی یا HoEG (Homo-Epitaxy Growth) در این روش واکنش شیمیایی بین زیرلایه و پیش‌ماده‌های واکنش صورت نمی‌گیرد. ابتدا ذراتی از پیش ماده روی زیرلایه پاشیده می‌شوند. این ذرات

به عنوان جوانه رشد نانوساختار مورد نظر عمل می کنند و آرایه های نانوساختار بر روی این جوانه ها شکل می گیرند.

رشد غیراپیتکسی (HeEG (Hetero-Epitaxy Growth): کلیات این روش مانند روش قبل است با این تفاوت که آرایه های نانوساختار مستقیماً روی زیرلایه نشسته و از جوانه استفاده نمی گردد. شکل ۱-۷ تولید آرایه های نانوساختار به روش مختلف را نشان می دهد



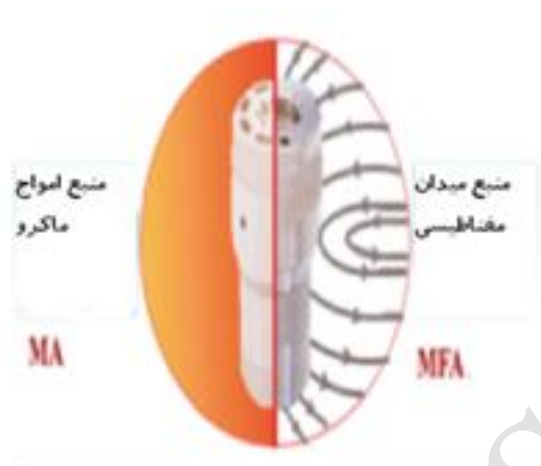
شکل ۱-۷: تولید آرایه های نانوساختار به روش الف SARG-ب HoEG-ج HeEG

روش های HoEG و HeEG بر پایه اپیتکسی مولکولی می باشند. اپیتکسی به فرآیند نشان دادن لایه ای کریستالی بر روی زیرلایه کریستالی گفته می شود. اگر جنس زیرلایه و لایه نشاندۀ شده یکسان باشند به آن اپیتکسی همگن و در غیر این صورت به آن اپیتکسی ناهمگن می گویند.

۱-۵-۳- شیوه های حرارت دهی در روش هیدروترمال

یکی از اصلی ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی دهی به سیستم است. به طور معمول در روش هیدروترمال از کوره برای حرارت دهی به سیستم استفاده می شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیعی می شود. از این رو امروزه از روش های دیگری نیز برای حرارت دهی یکنواخت تر استفاده

می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکرو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی اشاره کرد. شکل ۸-۱ شیوه‌های حرارت‌دهی جدید در روش هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱: شیوه‌های حرارت‌دهی جدید در روش هیدروترمال. الف- میدان مغناطیسی (MFA) ب- امواج ماکرو (MA)

۱-۶- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه نانو ساختارهای گاما آلومینا

نانوساختارهای مختلف گاما آلومینا مانند نانوکره، نانومیله، نانوسیم، نانو صفحه و... توسط محققان با روش‌های شیمیایی سنتز و در کاربردهای مختلف بکار گرفته شده‌اند. بیشتر کارهای انجام شده در استفاده از نانو ساختارهای گاما آلومینا در ازدیاد برداشت نفت، مربوط به مورفولوژی کروی بوده است و به ساختارهای یک بعدی و دوبعدی در بحث ازدیاد برداشت نفت توجه ای نشده است. یکی از پارامترهایی که در ازدیاد برداشت نفت با استفاده از نانو ساختارها مهم می‌باشد، انرژی سطحی نانو ساختار می‌باشد. این انرژی سطحی تا حدود زیادی به شکل، اندازه و سطح ویژه نانوذره وابسته می‌باشد. بنابراین می‌توان با تغییر مورفولوژی انرژی سطحی را بهبود بخشید و بازده آن را در بحث ازدیاد برداشت افزایش داد. یکی از اهداف این طرح سنتز نانو ساختارهای مختلف در جهت کاربردهای ازدیاد برداشت نفت می‌باشد. بنابراین در این بخش به کارهای انجام شده در زمینه نانو ساختارهای گاما آلومینا پرداخته می‌شود.

۱-۶-۱- نانوساختارهای تک و دو بعدی گاما آلومینا (میله، سیم، الیاف و صفحه)

یکی از روش‌های مرسوم برای سنتز نانوساختارهای تک بعدی، روش هیدروترمال است. این روش در یک اتوکلا در فشار و دمای مشخصی انجام می‌پذیرد. در این روش برای سنتز نانوساختارهای آلومینا از یک پیش ماده معدنی کلریدی یا نیتراتی آلومینیوم به عنوان پیش ماده و یک محلول بازی بعنوان کنترل کننده pH استفاده می‌شود. همچنین بطور معمول از حلال آبی برای تجزیه پیش ماده استفاده می‌شود. پارامترهای مختلفی همچون دمای واکنش، غلظت پیش ماده، فشار اتوکلاو، زمان واکنش و pH محلول روی مورفولوژی، اندازه و ساختارهای آلومینا تاثیر خواهد داشت. اما پارامتر مهمی که در تغییر مورفولوژی نقش تعیین کننده خواهد داشت، pH خواهد بود، بطوریکه با تغییر اندک pH مورفولوژی دچار تغییر زیاد خواهد داشت. برای تنظیم pH از تغییر غلظت محلول بازی همچون هیدروکسید سدیم استفاده می‌شود. بل^۵ و همکارانشان [۳۹] در سال ۲۰۱۵ موفق به سنتز نانوساختارهای مختلف گاما آلومینا با استفاده از روش هیدروترمال شدند. برای سنتز گاما آلومینا از نیترات آلومینیوم ۹ آبه $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، آب دی یونیزه (DI) و هیدروکسید سدیم (NaOH) به عنوان محلول آبی استفاده شده است. تنظیم pH محلول با تغییر مولاریته محلول هیدروکسید سدیم صورت گرفته است. همچنین دمای واکنش ۲۰۰ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۲۰ ساعت گزارش شده است. نتایج نشان داده است با تغییر pH از ۳٫۵ به ۴٫۶ مورفولوژی از نانومیله^۶ خالص به نانومیله همراه با نانو صفحه^۷ و از ۴٫۶ به ۱۲٫۸ به نانوصفحه خالص تغییر یافته است. نتایج حاصله در جدول ۱-۱ آورده شده است. همچنین مورفولوژی نانوساختارهای گاما آلومینا در شکل ۱-۹

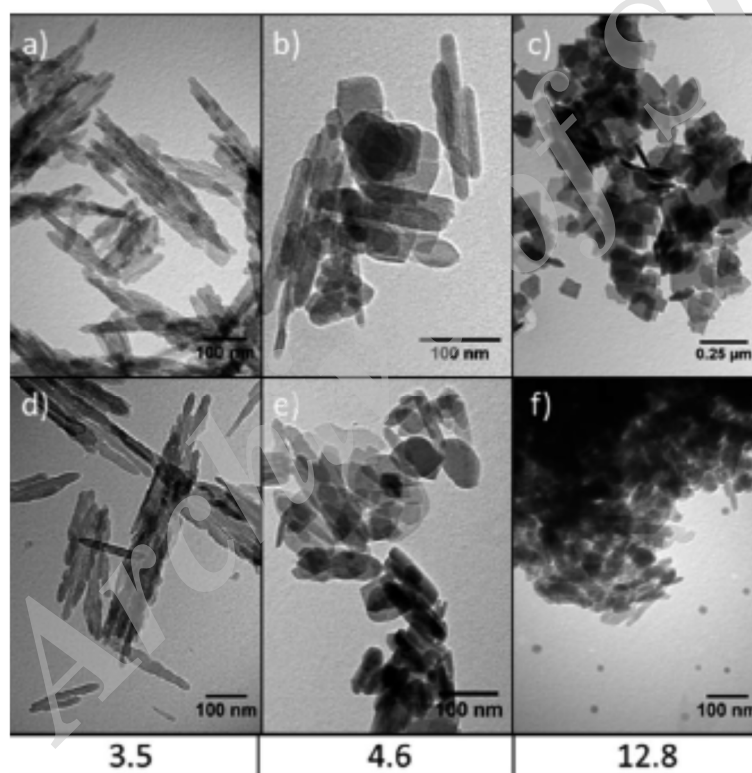
^۵ Bell^۶ Nanorod^۷ Nanoplate

آمده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می‌دهد با تغییر غلظت محلول هیدروکسید سدیم مورفولوژی از نانومیل به نانوصفحه تغییر می‌نماید.

جدول ۱-۱ نتایج سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا در pH های مختلف [۳۹]

NaOH : Al molar ratio	[NaOH] (M)	pH during hydrothermal treatment	Nano-morphology	Aspect ratio ^a	
				Boehmite	Alumina ^b
0.77	1.0	3.5	Rods	10	8
2.93	3.8	4.6	Rods and plates	5	10
4.59	5.9	12.8	Plates	N/A	N/A

^a Length: diameter ratio. ^b After calcination at 500 °C.



شکل ۱-۹: تصاویر TEM نانوساختارهای گاما آلومینا در pH های مختلف [۳۹]

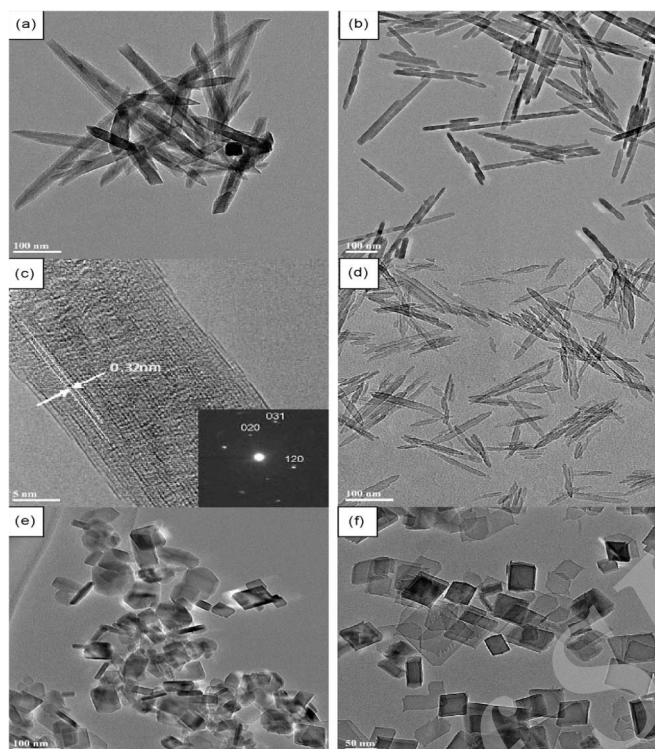
یکی از دلایل تغییر مورفولوژی با تغییر pH می‌تواند به انرژی سطحی جوانه‌های ایجاد شده و تغییر بار سطحی ایجاد شده با کاهش یا افزایش pH محلول مربوط شود. بنابراین با کنترل انرژی سطحی و تغییر بار سطحی بر روی جوانه‌های ایجاد شده می‌تواند انواع نانوساختارهای اکسیدی را سنتز نمود.

در سال ۲۰۱۰ دینگ^۸ و همکارانش [۴۰] نانوسیم‌های گاما آلومینا را با استفاده از روش هیدروترمال و پیش ماده کلرید آلومینیوم ($AlCl_3$) و حلال آبی سنتز نمودند. دمای واکنش ۲۰۰ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۱۲ ساعت گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد با تغییر pH از ۴ تا ۱۰ نانو ساختارها با مورفولوژی‌های مختلف سنتز شده اند که در شکل ۱۰-۱ تصاویر TEM آنها قابل مشاهده می‌باشد. همانطور که از شکل ۱۰-۱(a) مشخص است در pH حدود ۴ ساختارهای خطی شروع به تشکیل شدن می‌کنند بطوریکه در pH کمتر از ۴ هیچ ساختاری تشکیل نشده است. در شکل ۱۰-۱(b) مشاهده می‌شود در pH حدود ۵ نانوسیم‌ها با قطر بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و طول حدود چند صد نانومتر تولید شده اند. با افزایش pH به ۶ مورفولوژی به شبه سوزن^۹ تغییر می‌نماید که در شکل ۱۰-۱(d) مشاهده می‌شود. تصاویر نشان می‌دهد قطر این شبه سوزن‌ها بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و طولشان بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر می‌باشد. شکل ۱۰-۱(e و f) نشان می‌دهد با افزایش pH به ۷ و ۱۰ مورفولوژی نانو ذرات تبدیل به مکعب^{۱۰} می‌شود. بر اساس یافته و تحقیقات انجام شده مکانیسم رشد گاما آلومینا بیشتر بستگی به جوانه زنی اولیه در محلول دارد. با کنترل جوانه زنی اولیه و فرآیند رشد ترجیحی و همچنین کنترل بارهای سطحی با استفاده از سورفکتانت‌ها ساختار مورد نظر تشکیل خواهد شد. همچنین رشد ترجیحی در نانو ساختارهای تک بعدی گاما آلومینیوم عمود بر جهت (۰۱۰) است.

^۸ Deng

^۹ needlelike

^{۱۰} Cube



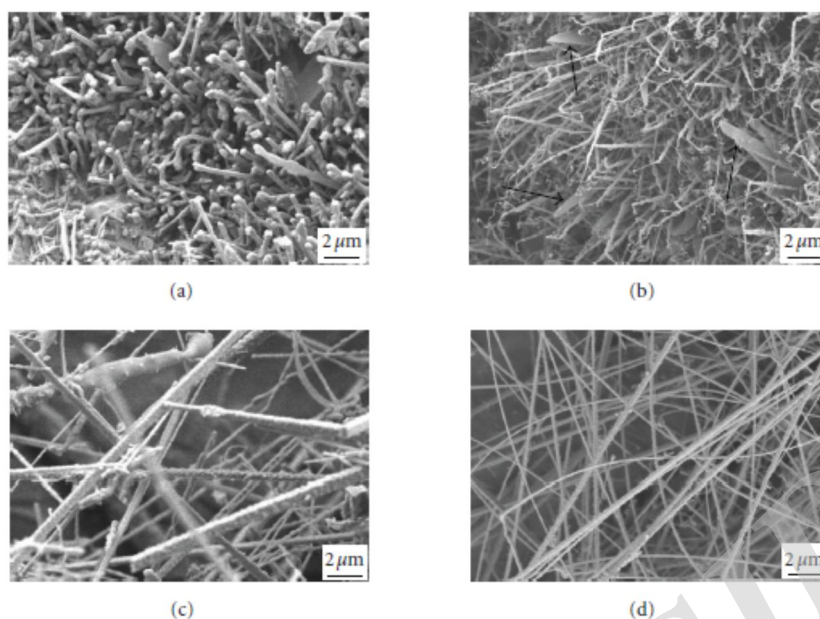
شکل ۱-۱- تصاویر TEM نانوساختارهای آلومینا سنتز شده در pH (a) ۴، (b) ۵، (d) ۶، (e) ۷ و (f) ۱۰. (c) تصویر HRTEM نمونه b و الگوی SAED. [۴۰]

برای سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا از روش‌های دیگر همچون نشست بخار شیمیایی (CVD) استفاده شده است. در این روش یک راکتور شیمیایی به همراه کاتالیست برای سنتز نانوساختارها بکار گرفته می‌شود. همچنین دمای واکنش در این روش نسبتاً بالا می‌باشد و بطور معمول از پودرهای آلومینیوم یا اکسید آلومینیوم به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود. یکی از معایب این روش دمای بالای عملیاتی جهت سنتز نانوساختارها می‌باشد که باعث افزایش مصرف انرژی خواهد شد. همچنین در این روش کمیت محصول هم مناسب نمی‌باشد و نمی‌تواند به عنوان یک روش صنعتی در سنتز نانوساختارها معرفی شود.

یانگ و همکارانش [۴۱] با استفاده از روش CVD نانوسیم‌ها و نانوتسمه‌های^{۱۱} آلفا آلومینا را سنتز نمودند. در این کار با کنترل شارش گاز حامل (آرگون)، نانوسیم‌های یکنواخت با توزیع قطر بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر تولید شدند. اثر دما بر روی مورفولوژی و قطر نانوسیم‌ها و نانوتسمه‌ها بررسی شده است بطوریکه تصاویر SEM شکل ۱-۱۱ مورفولوژی نانوساختارهای آلومینا را در دماهای مختلف نشان می‌دهند. همانطور که تصاویر SEM شکل ۱-۱۱(a) نشان می‌دهد در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نانومیله‌های کوتاه با طول ۵ تا ۱۰ میکرون و قطر بین ۰,۵ تا ۱ میکرون سنتز شده‌اند. با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد قطر نانومیله‌ها به ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر کاهش یافته است (و مخلوطی از نانوصفحه هم در آن دیده می‌شود (شکل ۱-۱۱(b)). همچنین تصاویر SEM در شکل ۱-۱۱(c) نشان می‌دهند در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختارهای شبه نخ-پشمی^{۱۲} ایجاد شده‌اند. تصاویر شکل ۱-۱۱(d) نشان می‌دهد با افزایش دما به ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نانوسیم‌های یکنواخت آلفا آلومینا با قطر ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر تشکیل شده است. بر اساس گزارشات برای دماهای بیشتر از ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد قطر نانوسیم‌ها افزایش می‌یابد و از حالت یکنواختی خارج می‌شود. بنابراین با توجه این گزارش اثر دما به عنوان یک پارامتر تاثیر گذار بر روی قطر و مورفولوژی نانوساختارها ملموس می‌باشد و کنترل دما در فرآیند سنتز نانوساختارها باید مد نظر قرار گیرد. همچنین گزارشات نشان دهنده اثر دما بر روی تغییر فاز نانوساختارهای گاما آلومینا تاثیر خواهد داشت و می‌توان با تغییر دمای واکنش فازهای مختلف نانوالومینا را سنتز نمود.

^{۱۱} Nanobelt

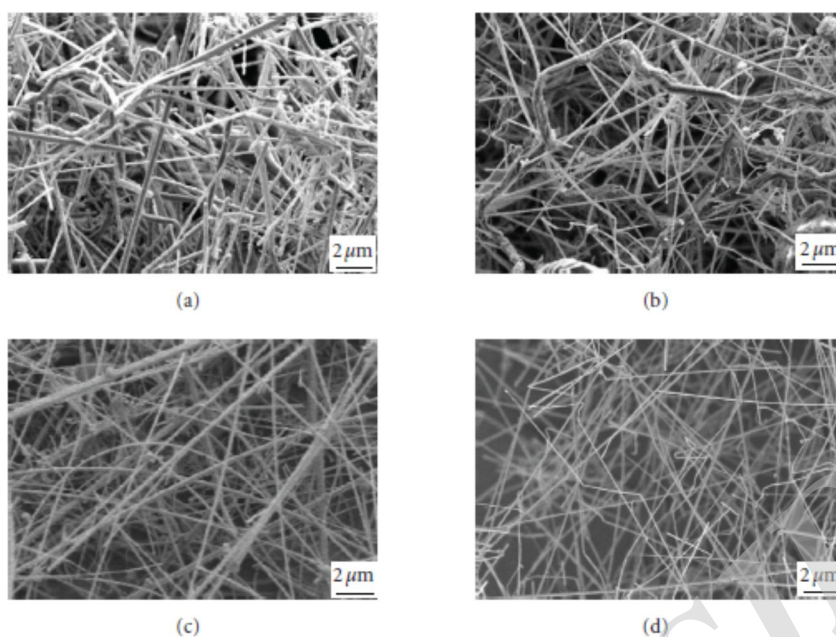
^{۱۲} Cotton-wool



شکل ۱۱-۱- تصاویر SEM نانو آلومینا در دماهای واکنش (a) ۹۰۰، (b) ۱۰۰۰، (c) ۱۱۰۰ و (d) ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد [۴۱]

یکی از پارامترهای دیگر که بر روی قطر نانوساختارهای آلومینا تاثیر دارد اثر سرعت شارش گاز آرگون در طی واکنش می باشد. بدین منظور در این کار اثر شارش گاز آرگون بر روی قطر نانوسیم های آلومینا بررسی شده است. همچنین قابل ذکر است دمای واکنش سنتز ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد انتخاب گردیده است.

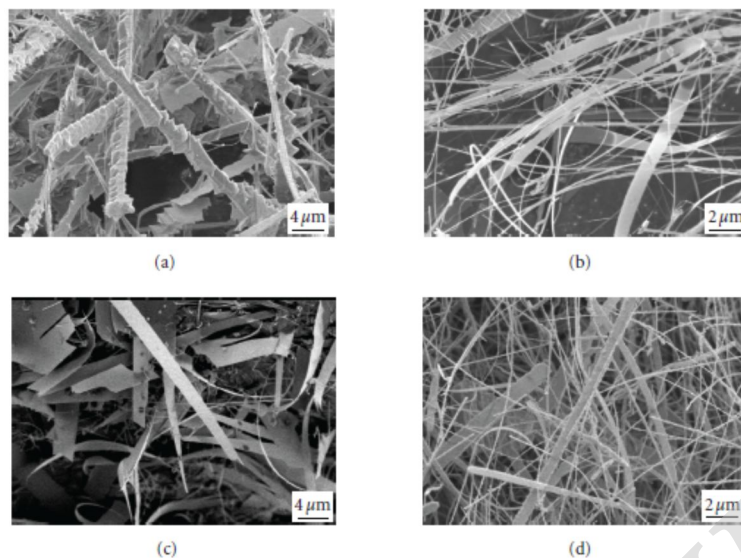
تصاویر SEM شکل ۱-۱۲ نشان می دهد با تغییر سرعت شارش گاز آرگون از ۱۰۰ به ۴۰ سی سی بر دقیقه، قطر نانوسیم های گاما آلومینا از ۲۰۰ به ۸۰۰ نانومتر تغییر می کند (شکل ۱-۱۲ (a و b)). همچنین تصاویر SEM شکل ۱-۱۲ (c و d) نشان می دهد توزیع قطر ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر برای شارش گاز آرگون ۲۰۰ سی سی بر دقیقه و توزیع قطر ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر برای شارش گاز آرگون ۶۰۰ سی سی بر دقیقه بدست آمده است. نتایج نشان داده است که با افزایش بیشتر (بالای ۶۰۰ سی سی بر دقیقه) سرعت شارش گاز آرگون تغییری در قطر نانوسیم های آلومینا مشاهده نشده است.



شکل ۱-۱۲- تصاویر SEM نانوساختارهای آلومینا تحت سرعت‌های مختلف شارش گاز آرگون. (a) ۴۰، (b) ۱۰۰، (c) ۲۰۰ و (d) ۶۰۰ سی‌سی بر دقیقه [۴۱].

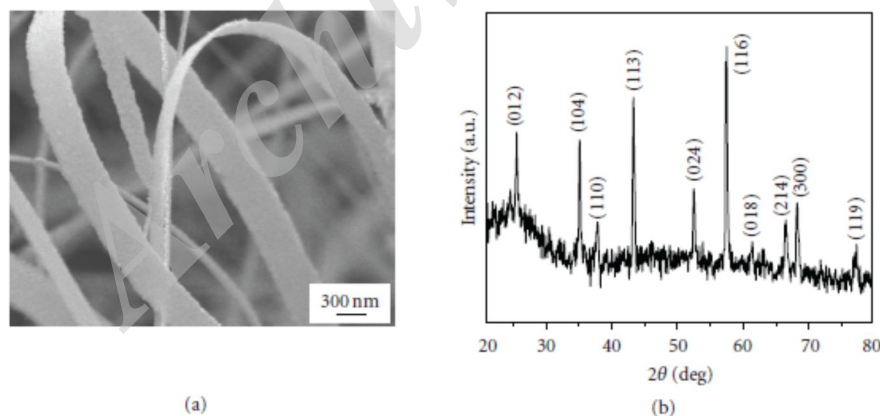
نتایج نشان می‌دهد با افزایش زیاد شارش گاز اکسیژن در واکنش و اشباع شدن سوبوکسید آلومینیوم مورفولوژی از نانوسیم به نانوتسمه تغییر می‌نماید بطوریکه تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۱-۱۳ مشاهده می‌شود. همانطور که از تصاویر SEM شکل ۱-۱۳(a) مشخص است در سرعت ۴۰ سی‌سی بر دقیقه شارش گاز آرگون، نانومیله‌هایی با سطح زبر^{۱۳} سنتز شده‌اند، در صورتیکه با افزایش سرعت شارش گاز آرگون به ۳۵۰ سی‌سی بر دقیقه نانوتسمه‌های نازک با پهنای ۲۰۰ نانومتر تا چندین میکرون تولید شده‌اند (شکل ۱-۱۳(c)). همچنین برای سرعت ۶۰۰ سی‌سی بر دقیقه شارش گاز آرگون، ترکیبی از نانوسیم و نانوتسمه تشکیل گردیده است که در شکل ۱-۱۳(d) مشاهده می‌شوند.

^{۱۳} Rough



شکل ۱-۱۳- تصاویر SEM نانوساختارهای آلومینا بعد اشباع سوبوکسید آلومینیوم با افزایش اکسیژن در شارش‌های مختلف گاز آرگون. (a) ۴۰، (b) ۱۵۰، (c) ۳۵۰ و (d) ۶۰۰ سی‌سی بر دقیقه [۴۱]

شکل ۱-۱۴- (a) تصویر FESEM و شکل ۱-۱۴- (b) طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نانوتسمه‌های گاما آلومینا را نشان می‌دهد. طیف XRD نشان می‌دهد تمامی پیک‌ها مطابق با ساختار آلومینا است و هیچ گونه ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱-۱۴- (a) تصویر SEM و (b) طیف XRD نانوتسمه آلومینا [۴۱]

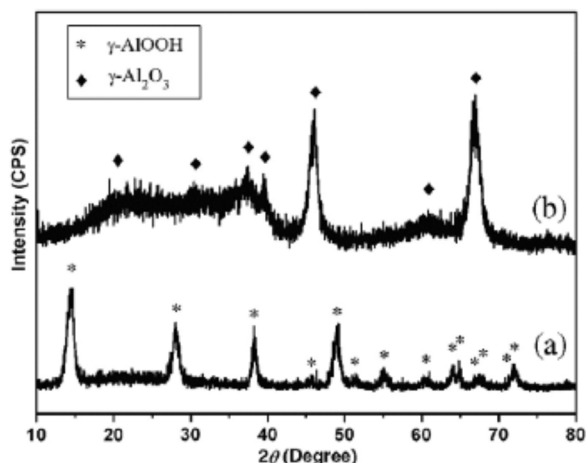
گروه سونگ^{۱۴} اثر فشار جزئی گاز اکسیژن در روش CVD را نقش مهمی در تغییر مورفولوژی نانو ساختارهای آلومینا معرفی نمودند، بطوریکه با کاهش قابل کنترل فشار گاز اکسیژن می توان به رشد غیر همسانگرد تک بعدی نانو ساختارهای گاما آلومینا دست یافت [۴۲]. از طرفی دیگر یا^{۱۵} همکارانش اظهار نمودند رشد سنتیکی غیر تعادلی ایجاد شده بوسیله سطح فوق اشباع سوبوکسید آلومینیوم، منجر به تشکیل نانو ساختارهای دو بعدی خواهد شد [۴۳]. پارک^{۱۶} و همکارانش گزارش کردند که تبدیل نانوسیم‌های تک بعدی اکسیدروی به نانوتسمه‌های دو بعدی با افزایش سطح فوق اشباع بخارهای واکنش اتفاق می افتد. بنابراین می توان با کنترل فشار گاز اکسیژن نانو ساختارهای دوبعدی را سنتز نمود.

لو و همکارانش [۴۴] نانولوله‌های گاما آلومینا را با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک سورفکتانت اسید کامفورسولفونیک (CSA) سنتز نمودند. دمای هیدروترمال ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۲۴ ساعت گزارش شده است. پیش ماده مورد استفاده نیترات آلومینیوم و از هیدروکسید سدیم به عنوان تنظیم کننده pH استفاده شده است بطوریکه pH محلول برابر با ۵٫۴ و دمای کلسینه کردن ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. طیف XRD نمونه‌ها قبل و بعد از کلسینه در شکل ۱-۱۵ آورده شده است. همانطور که از طیف مشخص است قبل از کلسینه کردن تمامی پیک ها مطابق با ساختار گاما AlOOH (بوهمیت) و بعد از کلسینه تمامی پیک ها مطابق با گاما Al₂O₃ می باشد.

^{۱۴} Song

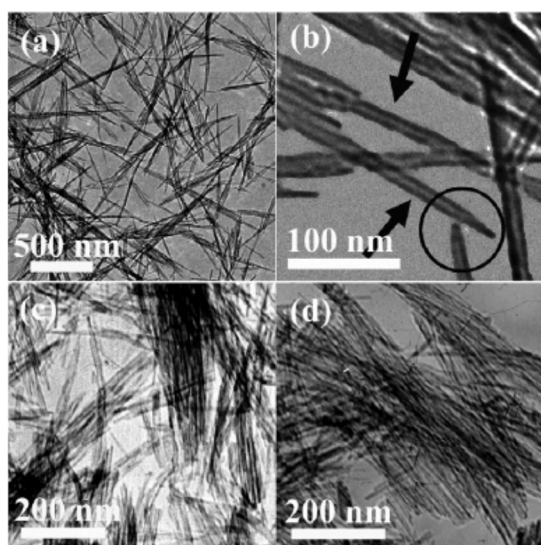
^{۱۵} Ye

^{۱۶} Park



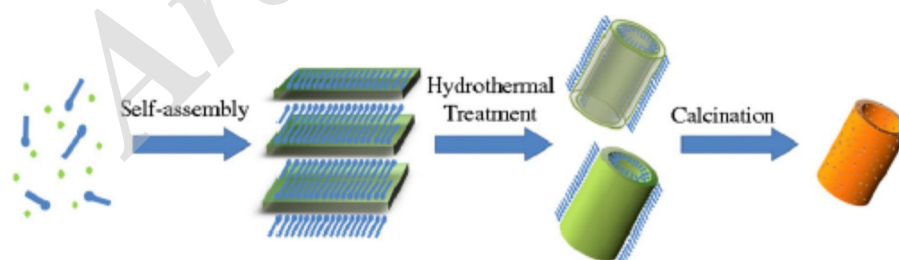
شکل ۱-۱۵- طیف XRD نمونه‌ها (a) قبل و (b) بعد از کلسینه کردن نمونه‌ها [۴۴]

همچنین شکل ۱-۱۶ تصاویر TEM نمونه‌ها (a و b) قبل و (c و d) بعد از کلسینه شدن را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد قطر نانولوله‌ها بین ۲۰-۴۰ نانومتر و طول آنها حدود ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. تصاویر شکل ۱-۱۶ (a و b) نشان می‌دهد نوک لوله‌ها خیلی تیز هستند و قطر داخلی و خارجی از قسمت‌ها میانی هر دو انتهای لوله کاهش می‌یابد درحالی‌که ضخامت دیواره تقریباً ثابت مانده است که نشان می‌دهد ممکن است لوله‌ها از یک لایه نازک بصورت رول درآورده شده‌اند. از طرف دیگر مشاهده می‌شود بعد از کلسینه نمودن نمونه‌ها (شکل ۱-۱۶ (c و d)) مورفولوژی نمونه تغییر نداشته است اما یک کلوخه شدگی نمونه‌ها مشاهده می‌شود که به سبب دمای عملیات حرارتی می‌باشد.



شکل ۱-۱۶- تصاویر TEM نمونه‌ها (a و b) قبل و (c و d) بعد از کلسینه شدن [۴۴]

مکانیسم تشکیل نانولوله‌های گاما آلومینا، مکانیسم لوله شدن (Rolling up) صفحات نازک گزارش شده است که در شماتیک شکل ۱-۱۷ مشاهده می‌شود. در این مکانیسم ابتدا فاز لایه لایه (lamellar) بوسیله آنیون‌های سورفکتانت و گونه‌های غیر آلی تشکیل می‌شود و سپس فاز لایه لایه در فرآیند کریستاله شدن بوسیله فرآیند هیدروترمال لوله شده و نانولوله‌های گاما آلومینا تشکیل می‌گردد. در این روش قطر نانولوله‌های گاما آلومینا بواسطه ابعاد میسل‌ها خیلی بزرگ نمی‌شود. در کل با استفاده از سورفکتانت‌های یونی می‌توان نانولوله‌های اکسید فلزی را با استفاده از مکانیسم لوله شدن در فرآیندهای هیدروترمال سنتز نمود [۴۵].



شکل ۱-۱۷- شماتیکی از مکانیسم تشکیل نانولوله‌های گاما آلومینا در فرآیند هیدروترمال

در جدول ۱-۲ مقایسه ای بین سنتز این نانو ذرات و پارامترهای مورد بررسی آورده شده است:

جدول ۱-۲: مقایسه بین روش های سنتز نانو ذرات گاما آلومینا

CVD	رسوب شیمیایی	سل ژل	هیدروترمال	روش
میله ای	کروی سوزنی میله ای	کروی	کروی سوزنی میله ای	مورفولوژی
بالا	پایین	پایین	متوسط	دمای کاری
پایین	پایین	پایین	بالا	فشار کاری
ندارد	دارد	ندارد	دارد	قابلیت صنعتی شدن
بالا	متوسط	نسبتا بالا	پایین	قیمت پیش ماده ها

فصل ۲- بررسی مطالعاتی استفاده از نانوساختارها در عملیات ازدیاد برداشت

امروزه استفاده از نانوذرات در عملیات افزایش بازیافت نفت به یکی از موضوعات مهم و در حال پیشرفت در صنعت نفت تبدیل شده است. به نحوی که این موضوع توسط محققین مختلفی مورد بررسی قرار گرفته و همچنین مطالعات زیادی هم در این باره، در حال انجام می‌باشد. در ادامه، به برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه پرداخته شده است [۴۶].

۲-۱- بررسی کار آبی نانوذرات مختلف در زمینه ازدیاد برداشت

۲-۱-۱- استفاده از نانوذرات پلی سیلیکونی به منظور تغییر ترشوندگی

در سال ۲۰۱۰، اونی کونوا^{۱۷} و اوگولو^{۱۸} در یک کار آزمایشگاهی اثر استفاده از نانوذرات را در آزمایش‌های مربوطه به عملیات ازدیاد برداشت نفت مورد بررسی قرار دادند [۴۷]. آنها در آزمایشات خود از سه نانوذره پلی سیلیکونی (PSNP) مختلف شامل: LHPN، HLPN و NWPN به منظور افزایش ازدیاد برداشت نفت استفاده کردند. از آنجایی که خاصیت ترشوندگی سنگ یکی از فاکتورهای مهم در میزان بازده عملیات ازدیاد برداشت نفت محسوب می‌شود، هدف این پژوهش تغییر خاصیت ترشوندگی سنگ مورد آزمایش بوده است. برای این منظور، نمونه سنگ‌های آبدوست با دو نمونه سیال پایه نفتی و پایه آبی حاوی نمک تحت سیلابزنی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که

^{۱۷} Onyekonwu

^{۱۸} Ogolo

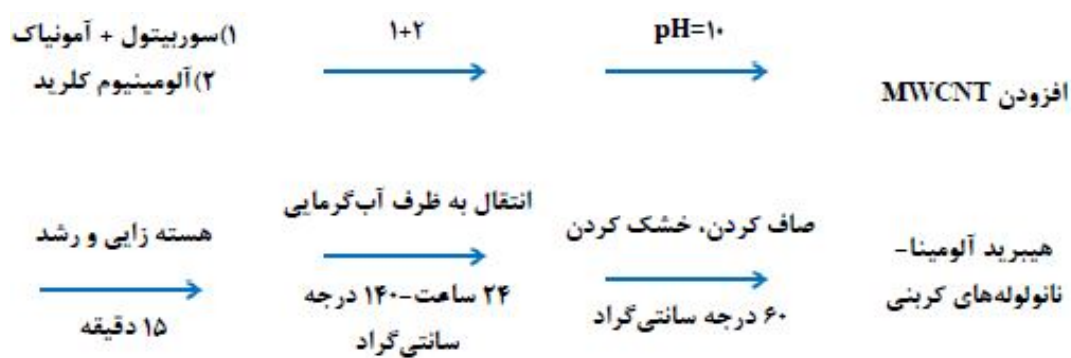
استفاده از نانوذرات NWPN و HLPN همراه با اتانول (به عنوان عامل پراکنده کننده) کارآیی خوبی در سنگ‌های آبدوست خواهد داشت. همچنین استفاده از نانوذرات LHPN تنها در سنگ‌های نفت دوست پیشنهاد شد.

۲-۱-۲- استفاده از نانوامولسیون هیبرید آلومینا- نانولوله‌های کربنی در دماهای مختلف

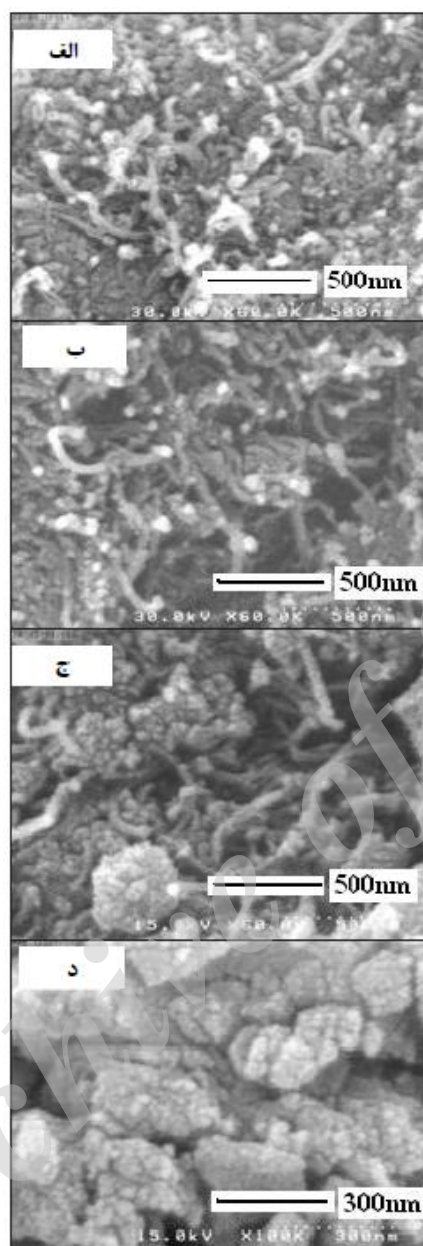
خسروانی و همکاران (۲۰۱۲) طی یک مطالعه پژوهشی، پایداری نانو امولسیون‌های هیبریدی را نسبت به دما، به منظور استفاده در عملیات ازدیاد برداشت نفت بررسی کردند [۴۸]. آنها از نانوذرات آلومینا در نانو امولسیون خود استفاده کردند. دلیل انتخاب نانوذرات آلومینا این بود که این ماده از جمله مهم‌ترین موادی است که عملکردی عالی به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی دارد. هیبرید آلومینا- نانولوله‌های کربنی چند دیواره با روش شیمی تر و با درصدهای متفاوت نانولوله‌های چند دیواره در سه دمای ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تهیه و شرایط بهینه برای تهیه امولسیون برای استفاده در عملیات ازدیاد برداشت مخازن نفت بررسی شد. با توجه به نتایج آزمایش‌های کشش بین سطحی و زاویه تماس، نانوسیال تهیه شده با هیبرید، ترشوندگی سنگ مخزن را افزایش داده و به این دلیل موجب ازدیاد برداشت مخازن نفت می‌شود. ریخت‌شناسی نمونه‌های هیبریدی به وسیله میکروسکوپ گسیل میدان الکتریکی روبشی (FESEM) بدست آمد. در مورد نانولوله‌های کربنی نیز باید به این نکته اشاره شود که این ماده ویژگی‌های فیزیکی ویژه‌ای مانند سبک بودن و استحکام کششی بالا دارد. نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های بسیاری مانند پیل‌های سوختی، غربال‌های مولکولی و جاذب هیدروژن استفاده می‌شوند. شکل ۱-۲ مراحل سنتز نانوالومینا- لوله‌های کربنی مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. شکل ۲-۲ تصاویر گرفته شده توسط FESEM از هیبریدهای نانو آلومینا- لوله‌های کربنی با درصدهای ۱۰، ۵۰ و ۷۰ درصد و همچنین گاما- آلومینای سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در هر سه هیبرید توزیع مناسبی از نانوذرات آلومینا بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره دیده می‌شود و در مورد گاما آلومینای سنتز شده، با توجه به مقیاس تصویر، نانوذرات آگلومره گاما آلومینا قابل مشاهده است. شکل ۲-۳ امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانو لوله‌های کربنی ۷۰٪ را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل بهترین دما

برای سنتز هیبرید آلومینا- نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد است. در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد هیبرید به خوبی تشکیل نشده و ذرات آلومینا و نانولوله‌های کربنی چند دیواره به صورت جداگانه قرار گرفته‌اند. در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد محلول یکنواختی به دست آمده اما در اثر تابش امواج فراصوت، هیبرید شکسته و رنگ خاکستری ایجاد شده است. بنابراین در میان هیبریدهای تهیه شده نمونه‌ای که در ۱۴۰ درجه سانتی گراد سنتز شده بود بهترین پایداری را در امولسیون سازی نشان داد، زیرا افزایش دما موجب شکسته شدن گروه‌های عاملی تشکیل شده روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره می‌شود و هیبرید مناسبی از آنها با نانساختارهای گاما آلومینا تشکیل نمی‌شود. به طور کلی نتایج زیر از این پژوهش بدست آمد [۴۸]:

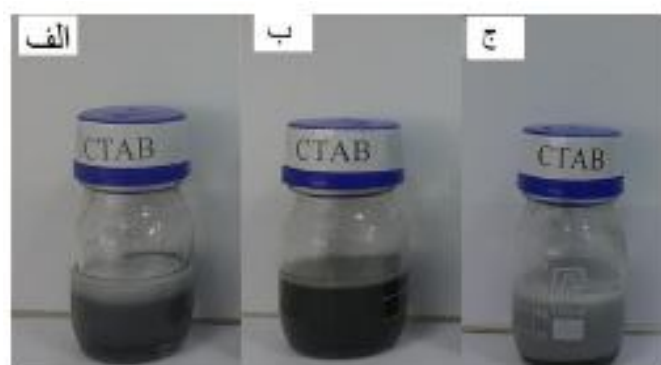
در این مطالعه توصیه شد با توجه به این که جنس سنگ‌های مخزن نفت در خاورمیانه بیشتر کربناته است، برای تهیه امولسیون‌ها بهتر است از سورفکتانت کاتیونی استفاده شود. بررسی نوع سورفکتانت در پایداری امولسیون‌های تهیه شده نشان داد که نمونه هیبریدهای سنتز شده بیشترین سازگاری را با سورفکتانت کاتیونی CTAB دارند. بنابراین، امولسیون بدست آمده سازگاری خوبی با مخازن نفت کربناته کشور خواهد داشت. شایان ذکر است که امولسیون‌های تهیه شده از نمونه‌های هیبرید آلومینا- نانولوله‌های کربنی به مدت چندین ماه یکنواخت بوده و رسوب ایجاد نکردند. بنابراین، پایداری مناسبی داشته‌اند و با توجه به نتایج آزمایش‌های کشش بین سطحی و زاویه تماس، با افزایش ترشوندگی سنگ مخزن و کاهش کشش بین سطحی می‌توانند در ازدیاد برداشت مخازن نفتی مورد استفاده قرار گیرند. امولسیون تهیه شده حاوی هیبرید، آب مقطر، سورفکتانت کاتیونی، کروسین و پروپانول است. بررسی پایداری امولسیون‌های تهیه شده با هیبریدهای گاما آلومینا و درصد‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی (۱۰، ۵۰ و ۷۰٪) نشان داد که امولسیون تهیه شده با هیبرید ۷۰٪ بهترین پایداری را ایجاد می‌کند.



شکل ۱-۲: شمای خلاصه مراحل سنتز هیبرید آلومینا- نانولوله های کربنی [۴۸].



شکل ۲-۲: (الف) هیبرید آلومینا- نانو لوله‌های کربنی حاوی ۱۰٪ آلومینا، (ب) هیبرید آلومینا- نانو لوله‌های کربنی حاوی ۵۰٪ آلومینا، (ج) هیبرید آلومینا- نانولوله‌های کربنی حاوی ۷۰٪ آلومینا و (د) نانو ذرات آلومینا [۴۸].



شکل ۲-۳: (الف) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولوله های کربنی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد، (ب) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولوله های کربنی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد، (ج) امولسیون تهیه شده از هیبرید آلومینا- نانولوله های کربنی در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد (سورفاکتانت مورد استفاده برای تهیه امولسیون های مذکور، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) بوده است) [۴۸].

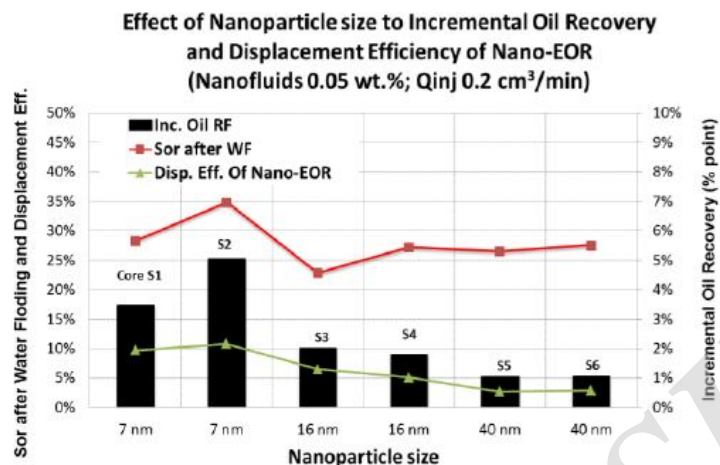
۳-۱-۲- استفاده از نانوذرات سیلیکا و بررسی اثر خواص مختلف سنگ و سیال بر کارایی آن

در سال ۲۰۱۳ تورساتر^{۱۹} و همکاران اثر برخی از ویژگی های نانوذرات را بر بازیافت نفت بررسی کردند [۴۹]. در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف از جمله اندازه ی نانوذرات، میزان نفوذپذیری سنگ، ترشوندگی اولیه ی سنگ، دبی تزریقی سیال و دما مورد بررسی قرار گرفتند. آنها از نانوذرات سیلیکای آبدوست^{۲۰} با سه سایز مختلف بین ۷ تا ۴۰ نانومتر و سیال پایه آبی حاوی نمک برای آزمایشات سیلابزنی بر روی مغزه های ماسه سنگی استفاده کردند. نتایج نشان دادند که میزان بازیافت نفت با کاهش اندازه ی نانوذرات مورد استفاده،

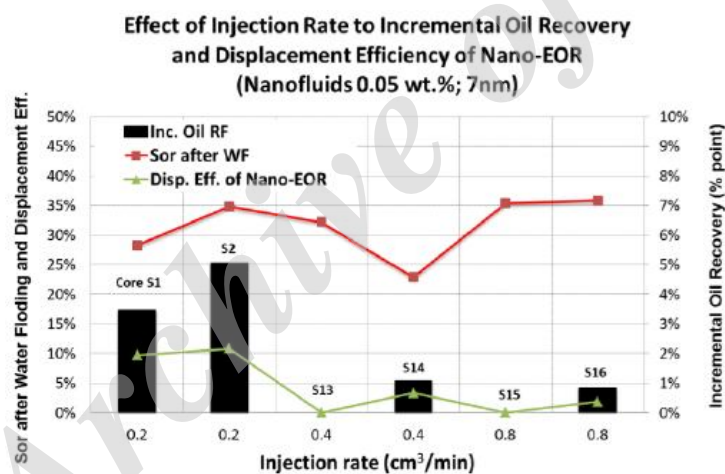
^{۱۹} Torsater

^{۲۰} Hydrophilic Silica

کاهش دبی نانوسیال تزریقی (تا حد معینی) و افزایش دمای سیال تزریقی، افزایش می یابد. همچنین مغزه هایی با خاصیت ترشوندگی متوسط^{۲۱} بیشترین بازیافت نفت را داشتند (شکل ۴-۲ و شکل ۵-۲ و شکل ۶-۲).

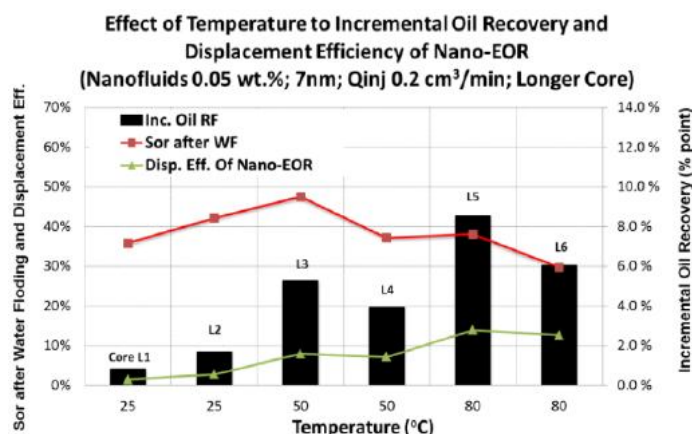


شکل ۴-۲: اثر اندازه نانوذرات بر بازیافت نفت [۴۹]



شکل ۵-۲: اثر دبی تزریقی نانوسیال بر بازیافت نفت [۴۹]

^{۲۱} Intermediate wet



شکل ۲-۶: اثر دما بر بازیافت نفت [۴۹]

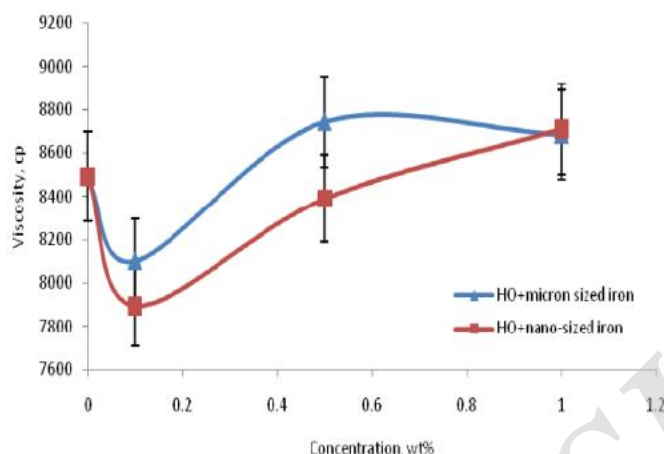
۲-۲- کاربرد نانوذرات در روش‌های حرارتی ازدیاد برداشت

۲-۲-۱- استفاده از نانوذرات فلزی آهن نیکل و مس در روش حرارتی ازدیاد برداشت

حامدی^{۳۳} و همکاران در سال ۲۰۱۰ دو مکانیزم عمده‌ای که توسط آنها، نانوذرات فلزی می‌توانند نقش مهمی در کاهش گرانروی نفت در حین عملیات ازدیاد برداشت حرارتی ایفا کنند را مطالعه کردند [۵۰]. این دو مکانیزم عبارتند از: واکنش‌های شیمیایی گرمازا و پارامتر هدایت الکتریکی. این محققین در مطالعات خود از نانوذرات آهن، نیکل و مس با ترکیبات و اندازه‌های مختلف استفاده کردند و گرانروی نفت ترکیب شده با نانوذرات مذکور را در دماهای مختلف اندازه‌گیری کردند. همچنین اثر نانوذرات فلزی بر بهبود هدایت الکتریکی سیال حاوی نانوذرات بررسی شد. نتایج نشان دادند که این نانوذرات فلزی، گرانروی نفت سنگین را حتی در دمای اتاق و بدون تزریق بخار، کاهش می‌دهند. مشخص است که با تزریق بخار، گرانروی نفت بواسطه واکنش‌های حرارتی که اتفاق می‌افتد، به مقدار بیشتری کاهش یافته و نانوذرات فلزی می‌توانند سرعت این واکنش‌ها را افزایش دهند. شکل ۲-۷ اثر اندازه

^{۳۳} Hamed

ذرات بر گرانیوی سیال با ترکیبات مختلف را برای آهن نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲-۷ با کاهش اندازه ذرات آهن از میکرو به نانو، گرانیوی نفت به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۷: اثر اندازه ذرات آهن بر گرانیوی نفت سنگین در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد [۵۰]

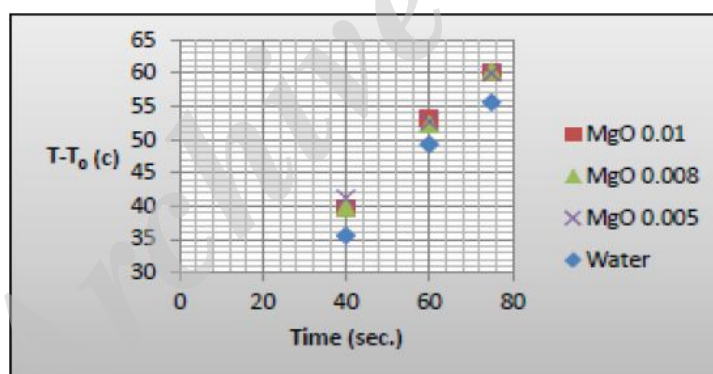
۲-۲-۲- استفاده از نانوذرات آهن و مس در روش انتشار امواج میکروویو

جرف^{۳۳} و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی اثر انتشار امواج میکروویو بر کاهش گرانیوی نفت پرداختند [۵۱]. در این مطالعه یون‌های فلزی مختلفی شامل: آهن، اکسید آهن و مس به عنوان کاتالیست در غلظت‌هایی بین ۰٫۱٪ تا ۱٪ وزنی استفاده شد. نمونه‌های نفت سنگین تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد توسط روش گرمادهی القایی میکروویو به مدت ۵ ساعت حرارت داده شدند. وزن و گرانیوی تمام نمونه‌های نفت قبل و بعد از هر آزمایش اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که وجود کاتالیست‌های فلزی در اندازه‌های نانو و میکرو با غلظت‌های پایین، گرانیوی نفت سنگین را کاهش می‌دهد. از طرفی وجود این ذرات با غلظت‌های بالا، باعث افزایش گرانیوی نفت سنگین می‌شود که دلیل آن افزایش تبخیر اجزای سبک موجود در ترکیب نفت است.

^{۳۳} Greff

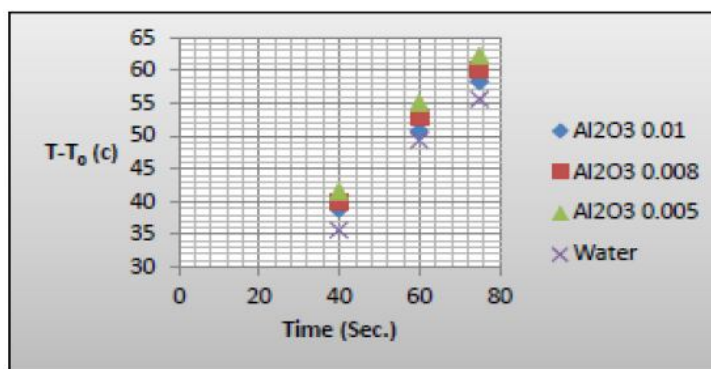
۲-۲-۱-۲- بهبود خواص گرمایی سیال با استفاده از نانوذرات آهن، آلومینیوم، منیزیم و سیلیکا در روش انتشار امواج میکروویو

مقولی^{۲۴} و همکاران در سال ۲۰۱۴ آزمایشاتی در جهت بررسی اثر نانوذرات در بهبود خواص گرمایی آب و همچنین افزایش بازده روش‌های حرارتی ازدیاد برداشت نفت انجام دادند [۵۲]. در این آزمایشات از نانوذرات MgO ، Al_2O_3 ، SiO_2 و Fe_3O_4 در ترکیب آب دیونیزه شده استفاده شد. این نمونه سیالات در معرض انتشار الکترومغناطیس قرار داده شدند و دمای آنها اندازه‌گیری شد و نهایتاً خواص گرمایی نمونه سیالات حاوی نانوذرات، با خواص سیال فاقد این ذرات مقایسه شد. در این مطالعه اثر سایر پارامترهای مربوط به نانوذرات شامل: اندازه، نوع، غلظت و پایداری نانوذرات نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده بیانگر آن بودند که نانوذرات اثر قابل توجهی در جذب امواج میکروویو و هدایت گرمایی آب دارند. نانوذرات Al_2O_3 بیشترین اثر را در بهبود خواص گرمایی آب نشان دادند. (شکل ۲-۸ تا شکل ۲-۱۱) تغییرات دمای نمونه سیالات حاوی نانوذرات را در طی انتشار امواج میکروویو نشان می‌دهند.

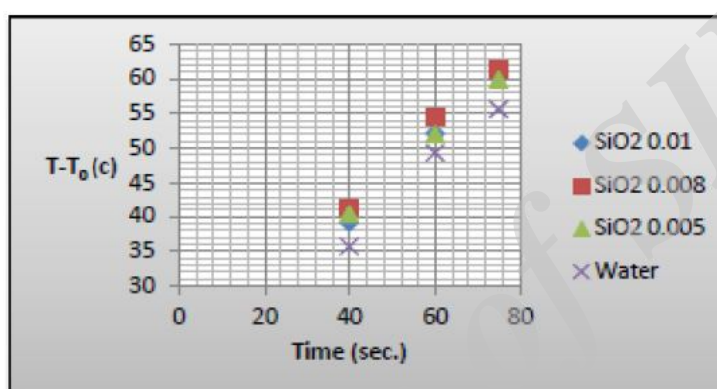


شکل ۲-۸: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات MgO در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]

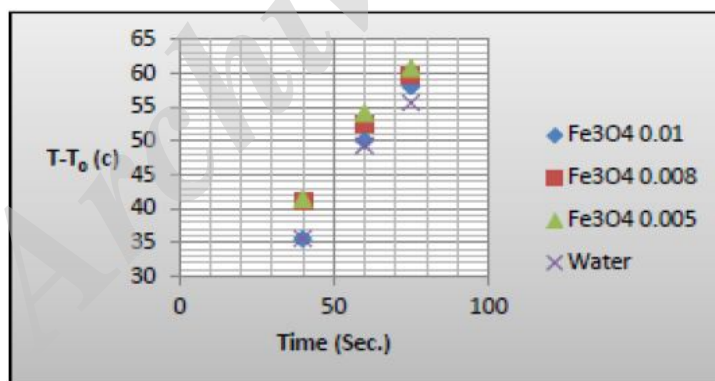
^{۲۴}Maghouli



شکل ۲-۹: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات Al_2O_3 در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]



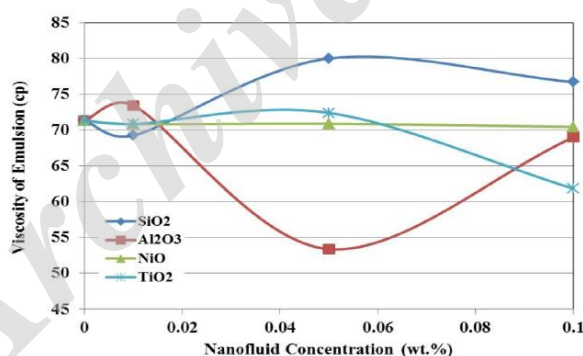
شکل ۲-۱۰: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات SiO_2 در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]



شکل ۲-۱۱: تغییرات دمای سیال حاوی نانوذرات Fe_3O_4 در طی انتشار امواج میکروویو [۵۲]

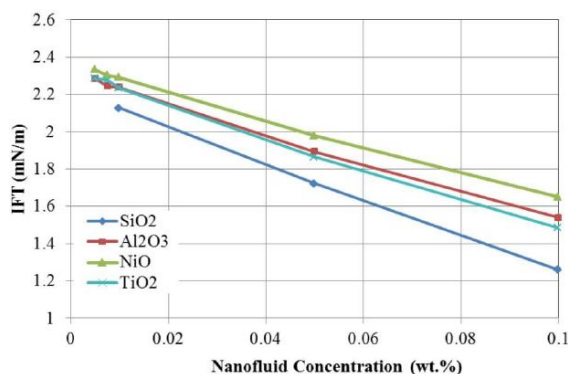
۳-۲-۲- کار آیی نانوذرات آلومینیوم، نیکل، تیتانیوم و سیلیکون در بازیافت نفت سنگین به روش حرارتی

آلومر^{۲۵} و همکاران در سال ۲۰۱۴ اثر نانوذرات را در بازیافت نفت سنگین در مقیاس آزمایشگاهی بررسی کردند [۵۳]. در آزمایشات این محققین از نانوذرات اکسید سیلیکون، اکسید آلومینیوم، اکسید نیکل و اکسید تیتانیوم در ترکیب آب شور استفاده نمودند و پارامترهای: نیروی کشش بین سطحی و گرانیوی نانوسیالات اندازه گیری شد. نتایج این آزمایشات نشان داد که این دو پارامتر، در عملیات ازدیاد برداشت نفت بسیار حائز اهمیت هستند. وجود آب در ترکیب نفت باعث افزایش گرانیوی محلول می شود که دلیل آن تشکیل امولسیون است. وجود نانوذرات در ترکیب چنین محلولی باعث کاهش گرانیوی آن می شود. شکل ۲-۱۲ رابطه بین گرانیوی محلول و غلظت نانوذرات را نشان می دهد. همچنین با توجه به شکل ۲-۱۳ می توان مشاهده کرد که نیروی کشش بین سطحی نانوسیال و نفت سنگین، با افزایش غلظت نانوسیال کاهش می یابد. نتیجه دیگری که در این پژوهش حاصل شد این بود که نانوذرات در سیالی با شوری کمتر، کار آیی بهتری دارند. نانوذرات اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیکون، مقاومت حرارتی بیشتری نسبت به سایر نانوذرات از خود نشان دادند.



شکل ۲-۱۲: اثر نانوذرات بر گرانیوی امولسیون [۵۳]

^{۲۵}Alomair



شکل ۲-۱۳: اثر نانوذرات بر کشش بین سطحی [۵۳]

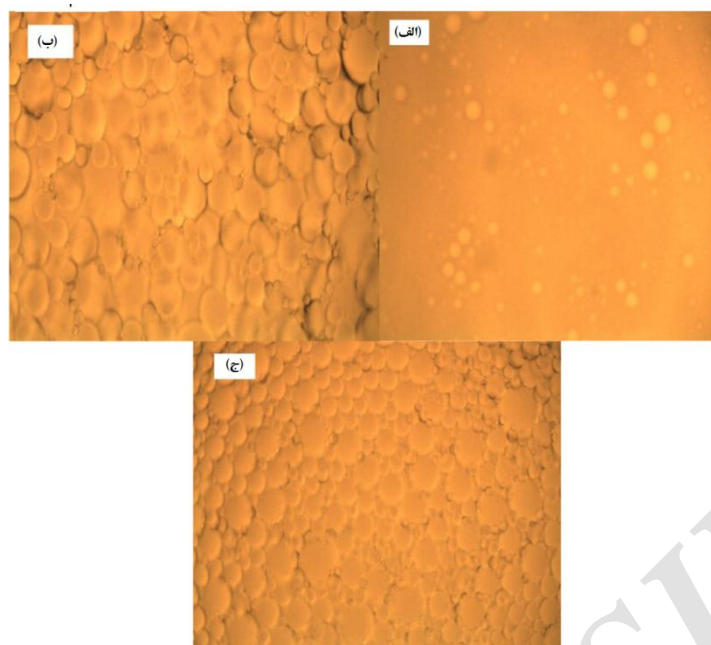
۲-۲-۴- استفاده از نانوذرات گاما آلومینا در عملیات ازدیاد برداشت

۲-۲-۴-۱- استفاده از امولسیون نانوذرات گاما آلومینا

Khosravani و همکاران (۲۰۱۳) نوعی امولسیون پایدار شده با نانوذرات گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) تهیه کردند و از آن در آزمایشات ازدیاد برداشت نفت استفاده کردند [۵۴]. آنها در این مطالعه از نانوذراتی با سطوح ویژه مختلف استفاده کرده و با روشی اقتصادی و ساده (روش شیمیایی تر) نمونه سیالات مورد آزمایش را تهیه کردند. جهت تهیه نمونه‌های نانوسیال، نانو ساختارهای مذکور با مقادیر مناسبی از آب، سورفکتانت‌های مختلف و مناسب، n-decane و ۲-propanol ترکیب شدند و در نهایت ۶ نمونه نانوسیال تهیه شد (جدول ۲-۱). مطالعات نشان دادند که سورفکتانت‌های کاتیونی (CTAB) نسبت به سورفکتانت‌های آنیونی (SDBS) و غیریونی (TX-۱۰۰) عملکرد کلی و پایداری بهتری در دماهای مختلف دارند. شکل ۲-۱۴ تصاویر میکروسکوپی نمونه امولسیون‌های تهیه شده با سورفکتانت‌های مذکور را نشان می‌دهد. بنابراین، سیال حاوی نانوذرات گاما آلومینا با ترکیبی که به آن اشاره شد، می‌تواند جهت استفاده در عملیات شیمیایی ازدیاد برداشت نفت، خصوصاً در مخازن کربناته مناسب باشد.

جدول ۲-۱: نمونه نانوسیالات مور استفاده توسط Khosravani و همکاران

S۱	S۲	S۳	S۴	S۵	S۶
CTAB	TX۱۰۰	Sorbitol	PEG	SDBS	Urea



شکل ۲-۱۴: تصاویر میکروسکوپی از نمونه امولسیون‌های تهیه شده با سورفکتانت‌های (الف) CTAB، (ب) TX100، و (ج) SDBS

۲-۴-۲-۲- تاثیر استفاده از نانوذرات گاما آلومینا بر تغییرات ترشوندگی سنگ مخزنی کربناته

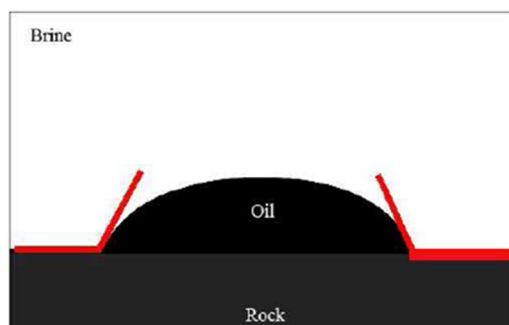
Seid Mohammadi و همکاران (۲۰۱۳) اثر استفاده از نانوذرات گاما آلومینا بر تغییرات ترشوندگی سنگ مخزنی کربناته را بررسی کردند [۵۵]. خواص نانوذرات مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲-۲ ارائه شده است.

جدول ۲-۲: خواص نانوذرات گاما آلومینای مورد استفاده در آزمایشات

مقدار	خاصیت
$\gamma - Al_2O_3$	فرمول شیمیایی
سفید	رنگ
کروی	مورفولوژی
۱۰-۲۰	اندازه‌ی ذره (nm)
۹۰-۱۶۰	مساحت سطح ویژه (m^2/g)
۹۹/۹۹	خلوص (%)
۳/۶۵	چگالی (g/cc)

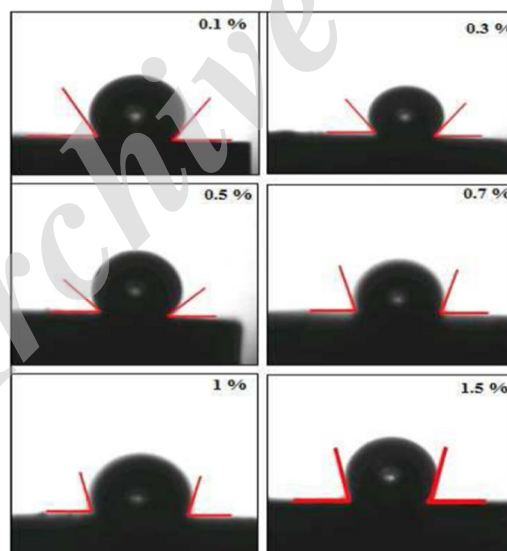
خاصیت ترشوندگی کلسیت در حالت طبیعی و زمانی که از آب شور استفاده می‌شود، نفت‌دوست است [۵۶]. این

موضوع در شکل ۲-۱۵ نشان داده است.



شکل ۲-۱۵: خاصیت ترشوندگی کلسیت در حالت طبیعی و در حضور آب شور

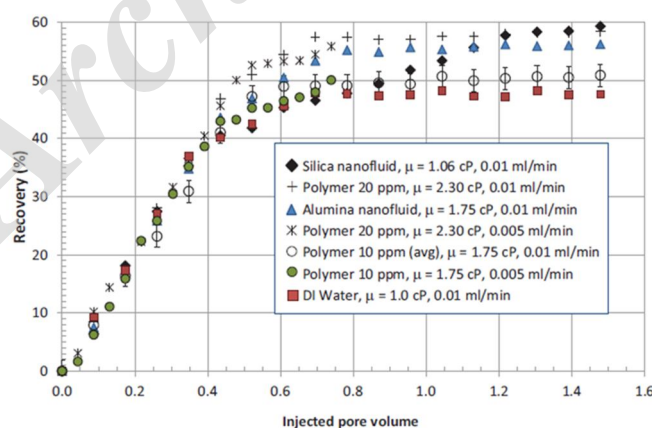
در این آزمایشات نانوذرات گاما آلومینا خاصیت ترشوندگی کلسیت را از حالت نفت دوست به حالت آب دوست تغییر دادند. همانطور که در شکل ۲-۱۶ نیز مشاهده می شود، بیشترین تغییر در زاویه تماس برای نانوسیال مذکور، در غلظت ۰/۵ درصد وزنی رخ داد. همچنین در این غلظت از نانوذرات، میزان بازیافت نفت از مغزه ی کربناته به میزان ۱۱/۲۵ درصد افزایش یافت. به طور کلی این تحقیق نشان داد که استفاده از نانوذرات گاما آلومینا در سنگ کربناته می تواند میزان بازیافت نفت را از طریق تغییر خاصیت ترشوندگی آن، افزایش دهد.



شکل ۲-۱۶: تغییرات خاصیت ترشوندگی کلسیت در اثر استفاده از نانوسیال گاما آلومینا با غلظت های مختلف

۲-۴-۳- بررسی اثر پارامترهای مختلف (دما، دبی، فشار) بر رفتار نانو سیال گاما آلومینا

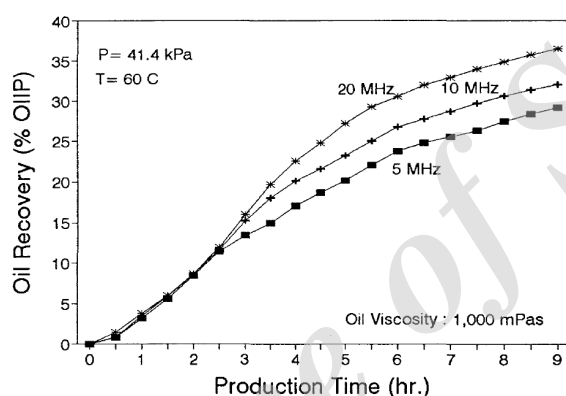
Khezernejad و همکاران (۲۰۱۵) در پژوهشی آزمایشگاهی، به بررسی اثر نانوذرات سیلیکا و آلومینا در مبحث ازدیاد برداشت پرداختند [۵۷]. آنها در پژوهش خود تاثیر نوع (اکسید سیلیکا و اکسید آلومینیوم) و غلظت نانوذره‌ی مورد استفاده، فشار و دمای آزمایش بر ویسکوزیته‌ی سیال تزریقی، اثر دبی تزریقی بر میزان بازیافت، و اثر عوامل موثر بر ویسکوزیته را بررسی کردند. برای مقایسه و ارزیابی نتایج این آزمایشات از تزریق سیال پلیمری استفاده شد. شکل ۲-۱۷ اثر میزان تزریق با دبی‌های متفاوت بر میزان بازیافت را برای نمونه سیال‌های مختلف (نانو سیالات و سیالات پلیمری) نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و مقدار γ برای نمونه سیالات، اگر مقایسه‌ای بین نانوسیال گاما آلومینا و محلول پلیمری انجام شود، مشخص می‌شود که میزان بازیافت نفت برای نانوسیال گاما آلومینا دارای مقدار بیشتری نسبت به محلول پلیمری است. همچنین مشاهده می‌شود که میزان بازیافت نفت برای نانوسیال سیلیکا (که کمترین برهمکنش سطحی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد) بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است. در پژوهش مذکور، دلیل این بازیافت بالا توسط نانوسیالات، به کارایی خوب میکروسکوپی اثر جارویی توسط نانوسیالات ارجاع داده شد. در واقع نانوسیالات این توانایی را دارند که کشش بین سطحی آب و نفت را کاهش دهند و از این طریق باعث بهبود اثر جارویی در مقیاس میکروسکوپی شوند [۵۸].



شکل ۲-۱۷: اثر میزان تزریق با دبی‌های متفاوت بر میزان بازیافت برای نمونه سیال‌های مختلف [۵۷].

۲-۳- اثر امواج الکترومغناطیس بر بازیافت نفت

جها^{۲۶} و همکاران (۱۹۹۲) به امکان سنجی استفاده از روش گرمادهی الکترومغناطیس به منظور بازیافت نفت از لایه-های مخزنی با ضخامت کم (کمتر از ۱۰ متر) پرداختند [۵۹]. این دانشمندان برای بررسی پارامترهای مختلف، مجموعه‌ای از آزمایشات را طراحی و پیاده‌سازی کردند. یکی از پارامترهای مورد مطالعه بررسی فرکانس الکترومغناطیس بود. نتایج آزمایشات نشان دادند که فرکانس مغناطیسی یکی از پارامترهای مهم در بازیافت نفت محسوب می‌شود، به این صورت که با افزایش این پارامتر، میزان بازیافت نفت نیز افزایش می‌یابد (شکل ۲-۱۸).



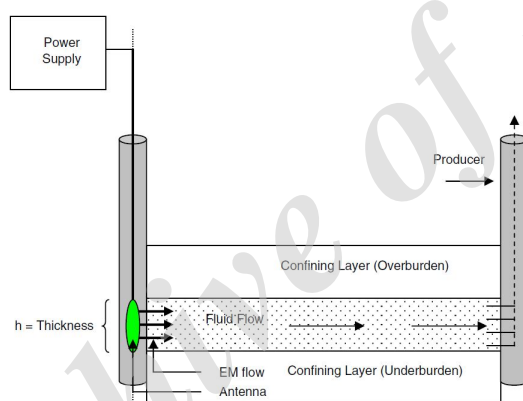
شکل ۲-۱۸: اثر فرکانس الکترومغناطیس بر بازیافت نفت [۵۹]

کاری‌زالس^{۲۷} و همکاران (۲۰۰۸) نیز مجدداً موضوع بهبود تولید نفت سنگین با استفاده از گرمادهی الکترومغناطیس را مورد بررسی قرار دادند [۵۹]. آنها یک مدل برای جریان تک فازی ارائه کردند. این مدل برای محاسبه توزیع حرارت و بهبود قابلیت تولید مخزن مورد استفاده قرار گرفت. در این روش گرمادهی الکترومغناطیسی با جاگذاری

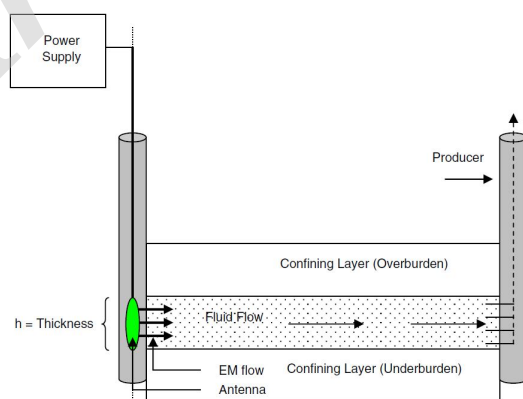
^{۲۶} Jha

^{۲۷} Carrizales

یک آنتن الکترومغناطیسی درون چاه انجام شد. نتایج دو نوع جریان از نفت تولیدی را نشان دادند: نوع اول جریان Counter-current flow بود که در آن تولید نفت از چاه حاوی آنتن نیز انجام می‌شد (شکل ۱۹-۲) و نوع دوم جریان Co-current flow بود که در آن جریان نفت در جهت خلاف انتشار امواج الکترومغناطیس برقرار شد (شکل ۲۰-۲). مقدار ضریب بازیافت (PI) در رژیم جریانی پایدار برای جریان Counter-current به ازای قدرت ورودی ۲۰ تا ۱۵۰ کیلو وات، به میزان ۲/۵ تا ۱۲ برابر افزایش نشان داد. قابل ذکر است میزان افزایش ضریب بازیافت (PI) در جریان Co-current به ازای قدرت ورودی مشابه، حتی بیشتر از این مقدار بود. در این مدل نسبت انرژی تولیدی به انرژی تزریقی در محدوده ۸ تا ۱۶۳ بدست آمد که در مقایسه با یک عملیات تزریق بخار موفق (که نسبت انرژی تولیدی به تزریقی آن تقریباً برابر با ۱۰ است) دارای مقدار خیلی بیشتری است [۶۰]

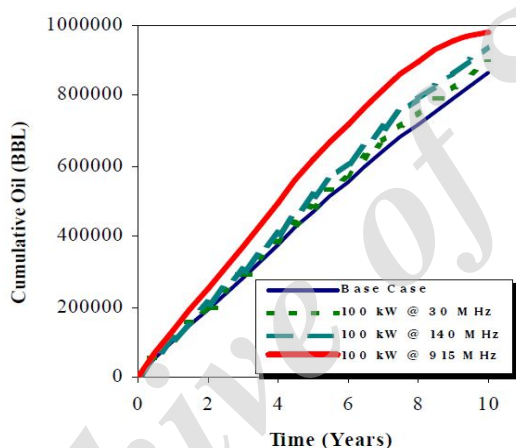


شکل ۱۹-۲: شماتیکی از جریان Counter-current [۶۰]



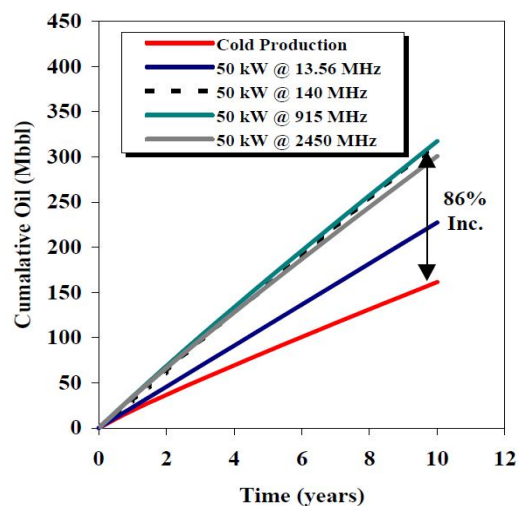
شکل ۲۰-۲: شماتیکی از جریان Co-current [۶۰]

اولز^{۲۸} و همکاران (۲۰۰۲) امکان استفاده از انتشار امواج الکترومغناطیس (امواج رادیویی و امواج میکروویو) درون چاه برای گرمادهی دی الکتریک به منظور افزایش بازیافت نفت در ۳ نوع نفت مختلف (نفت معمولی، نفت سنگین و نفت فوق سنگین) از مخازن ونزوئلا را بررسی کردند [۶۱]. در این مطالعه یک مدل ریاضی به کار گرفته شد که در آن، از معادله Lambert همراه با یک شبیه‌ساز تجاری به منظور شبیه‌سازی گرمادهای دی الکتریک استفاده شد. نتایج نشان دادند که استفاده از هر دو نوع این امواج الکترومغناطیس، گر انرژی نفت را کاهش داده و در نتیجه باعث افزایش تولید نفت می‌شوند. شکل ۲-۱۸ الی شکل ۲-۲۰ اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت را برای نفت‌های مختلفی که مورد مطالعه قرار گرفتند نشان می‌دهند.

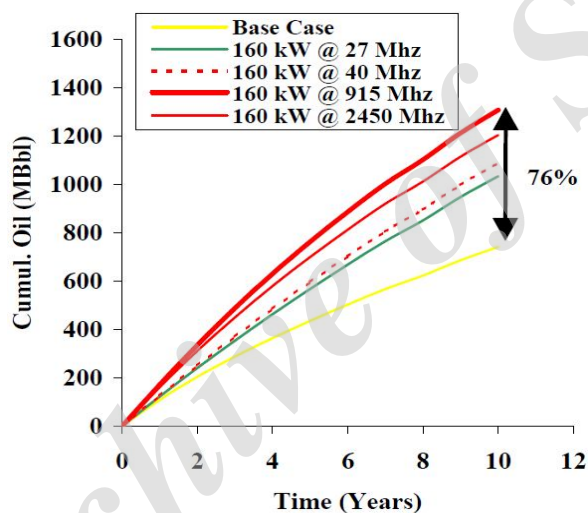


شکل ۲-۲۱: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام معمولی در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]

^{۲۸} Ovalles



شکل ۲-۲۲: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام سنگین در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]



شکل ۲-۲۳: اثر انتشار امواج الکترومغناطیس بر تولید تجمعی نفت خام فوق سنگین در یکی از مخازن ونزوئلا [۶۱]

فصل ۳ - روش های مشخصه یابی نانو ذرات و آزمایشات فاز نفتی

۳-۱- مقدمه

گاما آلومینا به دلیل داشتن خواص ویژه مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی دارای کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله الکترونیک، شیمی، جاذب ها، کاتالیست ها و نفت می باشد. با کاهش اندازه ذرات آلومینا خواص آن، تا حد زیادی بهبود می یابد. بنابراین سنتز نانوذرات آلومینا از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این پژوهش هدف سنتز نانوذرات گاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف و بررسی کارایی آن است. برای آنالیز و بررسی نانو ذرات سنتز شده، باید از روش های مختلف مشخصه یابی استفاده نمود تا بتوان ذرات سنتز شده را به صورت ساختاری آنالیز کرد. در این فصل روش های مشخصه یابی مورد استفاده در این پژوهش توضیح داده شده است. این روش ها شامل پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ پروب روبشی (SPM) می باشند. همچنین در ادامه به برخی از تکنیک های مشخصه-یابی شیمیایی اشاره می شود.

۳-۲- مشخصه یابی ساختاری

مشخصه یابی نانومواد و نانو ساختارها به طور خیلی گسترده روی مواد بالک انجام شده است. برای مثال، XRD بطور گسترده برای کریستال شدگی، ساختارهای کریستالی و ثواب نانوذرات، نانوسیم ها و فیلم های نازک استفاده شده است، SEM و TEM معمولا در مشخصه یابی نانوذرات استفاده شدند. روش SPM تکنیک مشخصه یابی جدیدی می باشد و کاربردهای وسیعی در نانو تکنولوژی دارد. دو عنصر اصلی خانواده SPM، (STM) و (AFM) می باشند. تقریبا همه سطوح جامدات، سخت یا نرم، رسانای الکتریکی یا عایق می توانند بوسیله STM و AFM مطالعه شوند. سطوح می توانند در گاز مانند هوا یا خلا یا در مایع مطالعه شوند.

۳-۲-۱- پراش اشعه ایکس (XRD)

XRD یک تکنیک آزمایشگاهی خیلی مهم است که مدت‌های طولانی برای شناسایی همه موضوعات مرتبط با ساختار کریستالی جامدات شامل، هندسه و ثوابت شبکه، شناسایی مواد ناشناخته، جهت یابی (orientation) تک کریستال‌ها، جهت یابی ترجیحی پلی کریستال‌ها، نقایص، تنش‌ها و غیره استفاده شده است [۶۲]. در XRD یک بیم موازی شده از پرتوهای اشعه ایکس با رنج طول موج نوعی بین ۲ تا ۷ آنگسترم روی نمونه تابیده شده و بوسیله فازهای کریستالی در نمونه بر حسب قانون Bragg، پراش اتفاق می‌افتد.

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{معادله ۱-۳}$$

که d فاصله بین سطوح اتمی در فاز کریستالی در طول موج پرتو X می‌باشد. شدت پرتوی X پراش داده شده به صورت تابعی از زاویه پراش 2θ و جهت نمونه، اندازه‌گیری می‌شود. این الگوی پراش برای مشخص کردن فازهای کریستالی نمونه و اندازه‌گیری خصوصیات ساختاری آن‌ها استفاده می‌شود. روش XRD ویران کننده نیست و به آماده سازی نمونه‌ای ماهرانه نیاز ندارد.

۳-۲-۱-۱- کاربردهای XRD

امروزه متداول ترین و پرکاربرد ترین روش XRD، روش پودری می‌باشد. بررسی پودر جامدات کاربردهای زیادی در صنعت و تکنولوژی دارد. همچنین در علوم زمین شناسی، داروسازی، پزشکی، مهندسی مواد و غیره کاربرد فراوانی دارد. در ادامه به بعضی از تکنیک‌های مورد استفاده در پراش پودر جامدات اشاره می‌کنیم.

۳-۲-۱-۲- تعیین فاز (phase identification)

این تکنیک که کاربرد فراوانی در صنعت دارد، اساسی ترین کاربرد XRD می‌باشد. همانطور که قبلاً گفته شد هم مکان قله‌ها (زاویه قله‌ها) و هم شدت قله‌ها حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. با استفاده از این اطلاعات می‌توان ساختار اتمی و فاز صفحات پراش کننده را تعیین کرد و از این طریق به جنس و ساختار نمونه پی‌برد. این کار از

طریق مقایسه نمودار حاصل با استانداردهای موجود انجام می‌شود. استاندارد نمونه های متعددی در مرکز بین‌المللی اطلاعات پراش (International center for diffraction data) ICDD تهیه شده و در اختیار محققین قرار می‌گیرد.

۳-۱-۲-۳- بلورینگی (crystallinity)

در تمام مواد خصوصیات ساختاری کریستالی، یا همان نظم کریستالی، به طور کامل در ماده وجود ندارد و مواد بصورت ترکیبی از حالت آمورف (بی‌نظم) و کریستالی می‌باشند. حوزه‌های آمورف قله‌های پهن و حوزه‌های کریستالی قله‌های تیز در نمودار تشکیل می‌دهند. از نسبت شدت این قله‌ها می‌توان برای تعیین بلورینگی استفاده کرد.

۳-۱-۲-۴- اندازه‌گیری حوزه‌های کریستالی (measuring crystalline size)

پهنای قله‌ها خود حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. اندازه حوزه کریستالی و میکرو کرنش (کرنش کوتاه برد که در اثر عیوب شبکه ایجاد می‌شود) عوامل مؤثر در پهنای قله‌ها می‌باشند. بدیهی است که هرچه حوزه کریستالی بزرگتر و عیوب شبکه کمتر باشد پهنای قله‌ها کمتر است. با استفاده از روابط موجود و تجزیه و تحلیل نمونه می‌توان به اندازه حوزه کریستالی پی برد. به عنوان مثال میکروکرنش باعث تغییر شبکه وارون می‌شود. با اندازه‌گیری و تعیین شبکه وارون توسط XRD و سپس تبدیل وارون می‌توان ساختار شبکه را تعیین کرد و به میکروکرنش پی برد. از جمله کاربردهای این تکنیک می‌توان به بررسی کلوخ شدن (sintering) کاتالیست و تعیین اندازه ذرات اشاره کرد. تأثیر اندازه ذرات بر روی پهنای قله‌ها با رابطه‌ی شرر (Scherrer) تعیین می‌شود.

$$B = \frac{k\lambda}{L \cos(\theta)} \quad \text{معادله ۲-۳}$$

B پهنای قله (پهنای کامل در نصف ماکسیمم) λ طول موج اشعه ایکس، L اندازه ذره، θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه (ذره) و K ثابت می‌باشد.

۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تکنیک SEM یکی از تکنیک‌های گسترده استفاده شده در شناسایی نانومواد و نانوساختارها می‌باشد. قدرت تفکیک SEM نزدیک به چند نانومتر است و بزرگ‌نمایی این ابزارها به آسانی بین ۱۰ تا ۳۰۰۰۰۰ می‌باشد. SEM نه تنها اطلاعات توپوگرافی را مانند میکروسکوپ نوری انجام می‌دهد بلکه همچنین اطلاعات ترکیب شیمیایی نزدیک سطح را می‌دهد [۶۳].

۳-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری

در TEM الکترون‌ها تا بیشتر از ۱۰۰ keV شتاب داده می‌شوند (تا ۱ MeV) و روی نمونه نازک (کمتر از ۲۰۰ nm) بوسیله سیستم عدسی‌های جمع‌کننده تصویر می‌شود و در ضخامت نمونه با انحراف یا بدون انحراف نفوذ می‌کنند. بزرگترین مزیت TEM رنج بزرگ‌نمایی از ۵۰ تا ۱۰^۶ و توانایی آن برای فراهم کردن هر دوی اطلاعات پراش و تصویر از یک تک نمونه می‌باشد. در اکثر کارهای انجام شده روی نانوساختارهای گاما آلومینا از TEM برای مشخص کردن قطر، ضخامت و طول نمونه استفاده شده‌است. زیرا دارای یک بزرگ‌نمایی بیشتر از SEM می‌باشد.

۳-۲-۴- طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (UV-Vis Spec)

جذب (Absorbance) فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس‌های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می‌کند. طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی است. مولکول‌های آلی، گونه‌های معدنی و کمپلکس‌های انتقال بار سه دسته مهم از جاذب‌ها در طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی هستند. مهمترین انتقالات ترکیبات آلی مربوط به دو انتقال n به π^* و π به π^* است. الکترون‌های مسئول جذب در گونه‌های معدنی در اوربیتال‌های d و f قرار دارند و جذب انتقال بار در کمپلکس‌ها نیز محصول یک نوع فرآیند اکسایش/کاهش درونی است. ممکن است تمام انرژی یک فرکانس از تابش توسط ماده جذب نشود. عبور (transmittance) مقیاسی از کمیت نور جذب نشده است. جذب نیز یک کمیت بدون واحد است که با غلظت رابطه مستقیم دارد. قانون بیر-

لامبرت (Beer-Lambert) رابطه ی بین جذب و غلظت را بیان می کند. یکی از عواملی که بر طیف های جذبی اثر می گذارد قطبیت حلال است که بر حسب نوع انتقال می تواند باعث ایجاد انتقال در فرکانس نور قابل جذب (انتقال قرمز به سمت فرکانس های کمتر یا آبی به سمت فرکانس های بیشتر شود [۶۴].

سه نوع کلی از انتقالات الکترونی باعث جذب در طیف سنجی فزاینفش / مرئی هستند. این انتقالات در سه دسته از ترکیبات دیده می شود: دسته ی اول جذب توسط مولکول های آلی، دسته ی دوم جذب توسط گونه های معدنی و دسته ی سوم جذب توسط کمپلکس های انتقال بار.

۳-۳- مشخصه یابی شیمیایی

مشخصه یابی شیمیایی برای تعیین اتم های داخلی و سطحی و ترکیبات آنها انجام می شود. همانطور که در قسمت مقدمه ذکر شد، اکثر روش های شیمیایی برای آنالیز سطحی یا فیلم های نازک توسعه یافته اند، که به آسانی قابل کاربرد برای نانو ساختارها و نانومواد می باشند. بحث ما به اکثر روش های جمعی محدود می شود.

۳-۳-۱- روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات

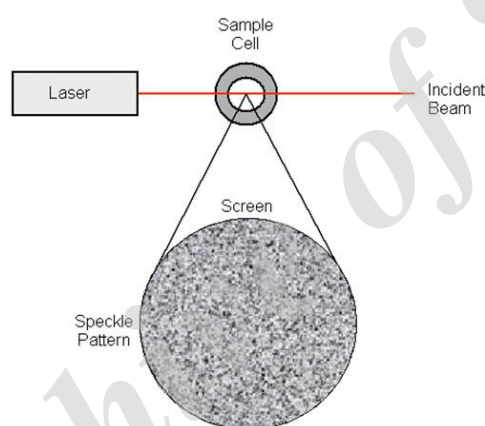
دانستن اندازه و توزیع اندازه ذرات، از اطلاعات پیش نیاز برای تولید و ساخت محصولات مختلف است. از آنجایی که اندازه و توزیع اندازه ذرات، تاثیر زیادی بر روی استحکام مکانیکی، دانسیته و خواص نوری و حرارتی محصول نهایی دارد، تعیین این اندازه ها بسیار ضروری اند. امروزه ابزارهایی وجود دارند که امکان تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات با استفاده از آنها امکان پذیر است. در میان این ابزارها، دستگاه هایی هستند که می توانند آنالیز پودرها را به صورت پخش شده در یک سوسپانسیون انجام دهند. نکته حائز اهمیت این است که بدانیم دستگاه های متفاوت، بر مبنای مدل های فیزیکی متفاوتی پایه گذاری شده اند، و بنابراین تفاوت هایی در ساختار اندازه گیری ابزار مختلف وجود دارد. روش تفرق دینامیک نور (DLS= Dynamic light scattering)، که طیف سنجی ارتباط فوتونی (PCS=

(Photon correlation spectroscopy) نیز نامیده می شود، برای اندازه گیری اندازه ذرات در محیط مایع مورد

استفاده قرار می گیرد [۶۵].

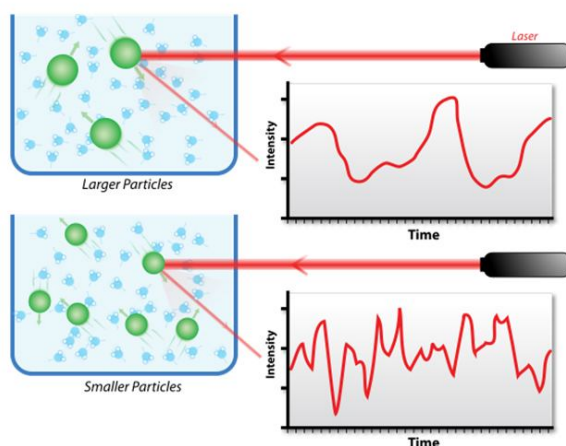
۳-۱-۳-۳ - DLS چگونه کار می کند؟

اگر تصور شود که نمونه در محفظه ای قرار گرفته و ذرات موجود در نمونه ثابت باشند و همچنین از لیزر و غربالی شیشه ای برای دیدن ذرات استفاده می شود. در شکل ۱-۳ الگوی نقطه ای برای ذرات ثابت نشان داده شده است. نقاط تیره مشخص کننده نورهای پراکنده شده به صورت غیرهم فاز است که یکدیگر را دفع می کنند. نقاط روشن حاصل تداخل سازنده نور پراکنده شده از ذرات است که با یکدیگر هم فاز هستند.



شکل ۱-۳: شماتیکی از الگوی نقطه ای [۶۶].

در سیستمی که ذرات حرکت براونی دارند، الگوی نقطه ای مشاهده می شود که موقعیت هر نقطه دیده شده در حرکتی ثابت است. این بدان معناست که افزایش فاز از ذرات متحرک الگوهای جدیدی را ایجاد می کند. سرعت این نوسانات شدتی به اندازه ذرات بستگی دارد. شکل ۲-۳ شماتیکی از نوسانات شدتی ناشی از پراکندگی ذرات بزرگ و کوچک را نشان می دهد.

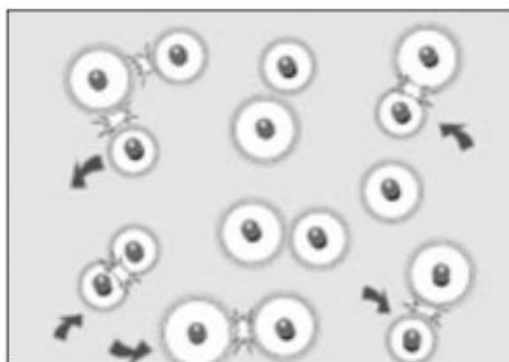


شکل ۳-۲: شماتیکی از شدت نوسانات برای ذرات بزرگ و کوچک

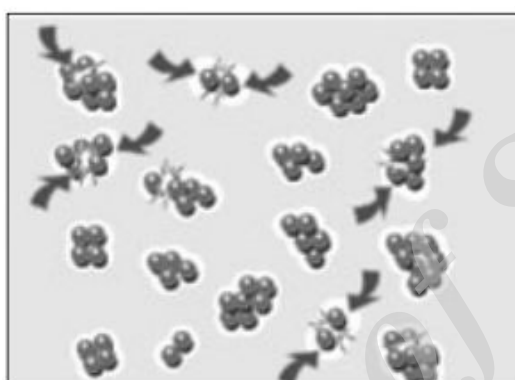
در دستگاه تفرق دینامیک نور، قسمتی به نام ارتباط دهنده وجود دارد. این جزء درجه تشابه دو سیگنال را در محدوده ی زمانی خاصی اندازه گیری می کند. اگر شدت سیگنال بدست آمده در یک لحظه ی زمانی t ، با شدت سیگنال حاصله در زمان کوتاه بعدی $(t+\delta t)$ مقایسه شود، تشابه و ارتباط نزدیک دو سیگنال به یکدیگر مشخص می شود. ادامه ی مقایسه سیگنال اولیه در زمان های بعدی $(t+2\delta t)$ ، نشان دهنده کاهش تابع ارتباط است. اگر اندازه گیری های تابع ارتباط در زمان های $t+3\delta t$ ، $t+4\delta t$ و $t+5\delta t$ و $t+6\delta t$ ادامه یابد، نهایتاً میزان ارتباط به صفر می رسد [۶۶].

۳-۳-۲- آنالیز Zeta potential

پتانسیل زتا برای درک و کنترل خواص سوسپانسیون های کلوئیدی بسیار حائز اهمیت است. عموماً می توان خصوصیات یک سوسپانسیون را با درک چگونگی برهم کنش کلوئیدها با یکدیگر شناسایی نمود [۶۷]. در برخی موارد لازم است برای جدا نگه داشتن ذرات از یکدیگر و ممانعت از تجمع آنها، نیز دافعه بین ذرات به حداکثر مقدار ممکن گاهی نیز هدفی کاملاً متفاوت دنبال می شود و با حذف یا کاهش نیروهای دافعه، تشکیل توده های بزرگ، تسریع شده و عمل صاف شدن آسان تر می شود (شکل ۳-۳-۳ شکل ۳-۴). لازم به ذکر است با ایجاد تغییر در تعادل بین نیروهای دافعه و جاذبه بین ذرات، می توان ویسکوزیته محلول را تغییر داده و آن را تعدیل نمود.



شکل ۳-۳: نیروهای دافعه بین ذرات [۶۷]

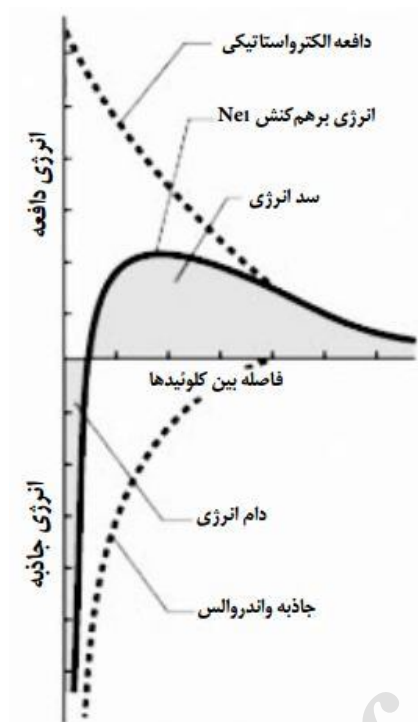


شکل ۳-۴: نیروهای جاذبه بین ذرات [۶۷]

به دلیل اندازه بسیار کوچک کلئوید، نیروهای سطحی در مرز بین ذره و مایع بسیار مهم هستند. یکی از مهم‌ترین اثرات سطحی، الکتروسینتیک است ذرات کلئوید بار الکتریکی یکسانی داشته لذا نیروی دافعه الکتروستاتیک بین دو ذره مجاور ایجاد می‌شود. اگر بار به اندازه کافی بزرگ باشد، کلئویدها به صورت جدا از هم و پراکنده در سوسپانسیون باقی می‌مانند کاهش یا حذف این بارها اثر معکوس دارد. بنابراین ذرات کلئویدی به راحتی تجمع کرده و از سوسپانسیون خارج می‌شوند. این تجمع باعث تغییر در خواص سوسپانسیون نیز می‌شود. بار الکتریکی ذرات با ایجاد تغییر در مایع سوسپانسیون قابل کنترل است. این تغییر و تعدیل شامل کاهش یا افزایش PH، تغییر در گونه‌های یونی درون محلول و استفاده از یک گونه فعال سطحی که به طور مستقیم به ذرات کلئویدی اتصال یافته و خواص آن‌ها را دستخوش تغییر می‌کند است.

۳-۲-۱- پتانسیل زتا و پایداری کلوئیدی

پایداری سل‌های کلوئیدی، بر طبق تئوری DLVO و براساس تعادل بین نیروهای جاذبه و دافعه تعیین می‌شود. این تئوری یک توضیح کلاسیک برای بیان پایداری کلوئید در یک سوسپانسیون است. به نظر می‌رسد که تعادل میان نیروهای متضاد دافعه الکتروستاتیک و جاذبه به منظور توضیح وقوع و یا عدم وقوع آگلومریزاسیون سیستم‌های کلوئیدی استفاده می‌شود. دافعه الکتروستاتیک (Urepulsion) وقتی ایجاد می‌شود که لایه‌های مضاعف دو ذره کلوئید با هم برهم‌کنش داشته باشند. برای غلبه بر این نیرو، انرژی لازم است دافعه الکتروستاتیک نشان دهنده انرژی لازم جهت غلبه بر نیروی ما بین دو ذره است. این نیرو زمانی ماکزیمم است که لایه‌های مضاعف همدیگر را لمس می‌کنند. در خارج از لایه مضاعف این نیرو به صفر می‌رسد. نیروی جاذبه و اندروالس (Uattractive) حاصل نیروی بین مولکول‌های منفرد (Individual) در هر کلوئید است. هر مولکول کلوئید اول با تک تک مولکول‌های کلوئید دوم، جاذبه و اندروالس این نیروها است و نیروی کل مجموعه‌ای از همه این نیروها است. تئوری DLVO، تمایل ذرات به آگلومریزاسیون و یا باقی ماندن به صورت ذرات مجزا را به وسیله برآیند منحنی‌های جاذبه و اندروالس و دافعه الکتروستاتیک نشان می‌دهد که حاصل آن منحنی انرژی برهم‌کنش کل (V_{total}) است شکل ۳-۵.



شکل ۳-۵: منحنی برهم کنش خالص، حاصل از تفاضل منحنی‌های جاذبه و دافعه [۶۷].

در هر فاصله مقادیر کوچک‌تر از مقادیر بزرگ‌تر کم می‌شود تا انرژی کل به دست آمده و نمودار آن رسم می‌شود. اگر منحنی دارای بخش دافعه باشد، نقطه ماکزیمم انرژی دافعه، سد انرژی نامیده می‌شود که ارتفاع این سد نشان دهنده میزان پایداری سیستم است. بنابراین برای آگلومریزاسیون باید انرژی سینتیکی کافی (از نظر جرم و سرعت) برای غلبه بر این سد وجود داشته باشد. اگر این سد برداشته شود، برهم کنش کل، جاذبه است و در نتیجه ذرات آگلومره می‌شوند که از این منطقه به عنوان دام (Trapp) انرژی یاد می‌شود. اما به هر حال، به جز نیروهای دافعه و جاذبه ذکر شده، اثرات دیگری نیز وجود دارند که باید در نظر گرفته شوند. برای مثال اثر ممانعت فضایی (Steric hindrance) از این دسته است. این اثر معمولاً به وسیله جذب مواد پلیمری بر روی سطح کلونید ایجاد می‌شود. می‌توان تصور کرد که لایه جذب شده در اطراف هر ذره، مانند سدی از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و انجام عمل انعقاد جلوگیری می‌کند، برخلاف پایداری الکترواستاتیک، در این مورد نیروی دافعه با محدوده طولانی وجود نداشته و هنگام تماس مولکول‌ها با یکدیگر، ذرات در معرض نیروهای جاذبه قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر برخی از

پلیمرهای بلند زنجیر، چندین ذره را همزمان روی سطح خود جذب کرده و باعث اتصال آن‌ها به یکدیگر می‌شود. در حالی که در حالت عادی نیروی دافعه الکتروستاتیک باعث دفع آن‌ها به وسیله یکدیگر می‌شود. در عمل ترکیبی از دافعه الکتروستاتیک و ممانعت فضایی باعث ایجاد یک حالت پایدار می‌شود

۳-۴- آزمایش تعیین گرانروی

در این قسمت به منظور درک بهتر مفاهیم مربوط به آزمایشات گرانروی، توضیحاتی تئوریک در مورد انواع سیالات و انواع گرانروی‌هایی که دارند ارائه می‌شود.

سیالات در یک نگاه کلی به سیالات ایده آل و سیالات غیر ایده آل تقسیم می‌شوند:

- سیال ایده‌آل - اگر برای سیالی گرانروی را صفر فرض کنیم و برای آن قابلیت تراکم در نظر نگیریم، آن سیال ایده‌آل خوانده می‌شود. طبیعتاً در سیال ایده‌آل تنش برشی (τ) میان لایه‌ها صفر می‌شود و یا به عبارتی لایه‌ها بدون هیچ مقاومتی روی هم حرکت می‌کنند و هیچ چسبندگی به لایه‌های مجاور ندارند و به عبارت دیگر از گرانروی و بحث تراکم و چسبندگی سیال چشم پوشی می‌شود و فرضیات ایده آلی برای ساده سازی بعضی محاسبات در نظر گرفته می‌شود.
- سیالات غیر ایده‌آل - خود به دو دسته تقسیم‌بندی شده‌اند:

❖ سیال نیوتنی - سیالاتی هستند که در آنها تنش برشی (τ) متناسب با نرخ کرنش برشی (du/dy)

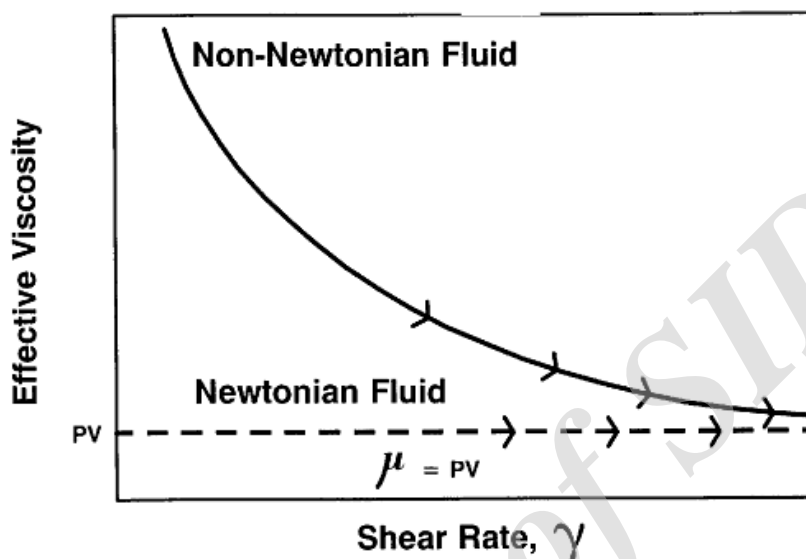
است. اگر تغییرات τ و du/dy را در یک نمودار رسم کنیم این تغییرات خطی است و شیب خط معرف μ می‌باشد و ثابت تناسب در این حالت گرانروی سیال می‌باشد. تقریباً هیچ سیال نیوتنی در واقعیت وجود ندارد و این تنها فرضی برای ساده سازی می‌باشد که البته در بسیاری از محاسبات، تقریب خوبی به شمار می‌رود. سیالات نیوتنی بر خلاف سیالات غیر نیوتنی سیالاتی هستند که در آن‌ها نسبت تنش برشی و نرخ کرنش برشی خطی است و سیال غیر نیوتنی، سیالی است که

گرانروی آن با نرخ کرنش وارد بر آن تغییر می‌کند. در نتیجه چنین سیالاتی فاقد گرانروی معین هستند. در کنار سیالات نیوتنی که اکثر مایعات ساده و گازها را شامل می‌شوند، سیالاتی وجود دارند (خمیر، پلیمرهای بلند، گریس) که رابطه تنش و نرخ کرنش در آنها خطی نیست و گرانروی سیال تابعی از خود سیال و دما و فشار سیال است و به نیروی وارد شده بر سیال ربطی ندارد. سیال ایده آل سیال غیر قابل تراکم و غیرلزج است که در آن تنش برشی تحت هیچ نوع حرکتی ایجاد نمی‌شود.

❖ **سیال غیر نیوتنی (واقعی)** - در سیال‌های غیر نیوتنی رابطه‌ی بین تنش (T) و نرخ کرنش (du/dy) در آنها خطی نیست و با افزایش سرعت، تنش در سیال افزایش یا کاهش می‌یابد. در دسته دیگری از سیالات غیر نیوتنی، پارامتر لزجت به زمان نیز وابسته است. به بیان دیگر برای این سیالات تا حدی حافظه تنشمانند جامدات وجود دارد. در کنار این رفتارهای پیچیده آثار گذرایکی دیگر از رفتارهای پیچیده سیالات غیر نیوتنی است. توضیح آنکه برای حفظ آهنگ برش ثابت باید تنش برشی موثر بر آنها را تدریجاً افزایش داد. این سیالات رارئوپکتیک می‌گویند. برعکس، سیالاتی وجود دارند که به مرور زمان رقیق می‌شوند و برای حفظ آهنگ برش ثابت باید تنش برشی موثر بر آنها را کاهش داد این سیالات را تیکسوتروپیک می‌گویند.

رفتار سیالات نیوتونی با سیالات غیرنیوتونی متفاوت است. معمولاً از سیالات نیوتونی به عنوان سیال حفاری استفاده نمی‌شود. زیرا این سیالات فاقد نقطه‌ی واروی YP هستند و با کوچکترین مقدار تنش برشی شروع به حرکت می‌کنند. نقطه ضعف دیگر این نوع از سیالات این است که مقدار گرانروی آنها ثابت است. یعنی گرانروی آن وابسته به نرخ برش نمی‌باشد. در این صورت اگر مثلاً سیال به اندازه‌ی کافی ویسکوز باشد که بتواند بارایت و خرده‌های حفاری را در خود معلق کند، احتمالاً مقدار گرانروی آن در اطراف مته یا هنگام عبور از تجهیزات روسطحی خیلی بیشتر از مقدار مورد نیاز می‌باشد.

در واقع تفاوت سیال نیوتونی با سیال غیر نیوتونی این است که گرانروی مؤثر سیال نیوتونی بر خلاف سیال غیر نیوتونی، تابع مقدار برش نمی باشد و در نرخ برش های متفاوت، دارای مقدار ثابتی می باشد. شکل ۳-۶ این تفاوت را به خوبی نشان می دهد.



شکل ۳-۶: مقایسه ی گرانروی مؤثر سیال نیوتونی و غیر نیوتونی

۳-۴-۱- گرانروی

گرانروی خاصیتی است که سیال به وسیله ی آن در مقابل تنش برشی مقاومت می کند. در حالت نرمال، با افزایش دما گرانروی گازها افزایش می یابد اما گرانروی مایعات کاهش می یابد. این تفاوت را می توان با بررسی عوامل گرانروی توضیح داد. هر فازی در مقابل حرکت توده های خود دارای مقاومت می باشد. این مقاومت برای فاز گاز ناچیز و برای فاز جامد خیلی زیاد می باشد. مایعات نیز در برابر حرکت لایه های خود از خود مقاومت نشان می دهند. گرانروی سیالات یا همان مقاومت آنها در برابر تنش برشی، ناشی از دو عامل است:

۱- نیروی جاذبه مولکولی

۲- تبادل مومنتوم مولکولی

در مورد مایعات، بیشتر تحقیقات بر عبور مایع در لوله‌ها معطوف شده است و بیشتر روابط موجود نیز برای مایعات با سرعت‌های مختلف در لوله‌ها با قطر و زبری‌های متفاوت بدست آمده‌اند. حرکت یک مایع در درون لوله می‌تواند شامل سه بخش عمده باشد:

۱- حرکت آرام (Laminar Flow) - در این نوع حرکت لایه‌های مایع به آرامی بر روی هم می‌لغزند و حرکت مایع ادامه می‌یابد. طول این ناحیه بنا به سرعت اولیه‌ی مایع یا زبری سطح لوله می‌تواند کوتاه یا بلند باشد.

۲- ناحیه‌ی گذار (Transition Zone) - در این ناحیه حرکت آرام مایع کم کم به حرکت اغتشاشی تبدیل می‌گردد و معمولاً طول این ناحیه بسیار کوتاه است.

۳- حرکت آشغسته یا مغشوش (Turbulent Flow) - در این ناحیه مایع حرکت آرام خود را از دست داده و ذرات مایع دارای حرکات متفاوتی در جهت‌های مختلفی می‌شوند. این ناحیه ممکن است دارای زیر لایه‌ای باشد که در آن هنوز حرکت مایع آرام باشد.

در مایعات فاصله‌ی مولکول‌ها بسیار نزدیکتر از گازها است و لذا نیروی جاذبه‌ی مولکولی در گازها کمتر از مایعات است. از این رو عامل اصلی گرانیروی مایعات نیروی جاذبه‌ی مولکولی است. اما در گازها جاذبه‌ی مولکولی بسیار کم است و مقاومت گازها به تنش برشی عمدتاً ناشی از تبادل مومنتوم مولکولی است. مایعات با سرعت اولیه وارد لوله می‌گردند و لایه‌های زیرین که در مجاورت دیواره‌های لوله هستند سرعتشان صفر می‌گردد. لایه‌های مجاور این لایه‌ها متأثر از لایه‌های ساکن، از سرعت اولیه‌شان کاسته می‌شود و لایه‌های بالاتر از این لایه‌ها تحت تاثیر این لایه‌ها - ها سرعتشان کاسته می‌شود. ولی این تاثیر کمتر از لایه‌ی قبلی است و همینطور این تاثیر لایه‌ی قبلی کاسته می‌شود تا جایی که سرعت سیال برابر با سرعت اولیه می‌شود و آنجا پایان لایه‌ی مرزی است. ممکن است قطر لوله آنقدر کم باشد که لایه‌های مرزی تداخل پیدا کنند و یا ممکن است دیواره‌های لوله آنقدر از هم فاصله داشته باشند که حتی لایه‌های مرزی به همدیگر هم نرسند. این تاثیر لایه‌ها و نیروی بازدارندگی آنها اصطلاحاً تنش برشی یا

Shear Stress نامیده می‌شود و با نماد τ نشان داده می‌شود. این نیروی برشی افقی متناسب است با تغییرات سرعت به تغییرات ارتفاع و گرانیوی را برای سیالات درای حرکت (kinematic viscosity) نشان می‌دهند.

گرانیوی برای سیالات غلیظ که دارای گرانیوی بالایی هستند دارای مقدار بزرگی است، مانند روغن‌های اتومبیل و برای آنهایی که براحتی حرکت می‌کنند و روانروی خوبی دارند دارای مقدار کوچکی می‌باشد مانند آب. با محاسبات ابعادی برای گرانیوی در حالت دینامیک (Dynamic viscosity) می‌توان واحد آن را بدست آورد. معمولاً گرانیوی را در دمای معینی اندازه می‌گیرند و به عنوان مرجع از آن استفاده می‌کنند. برای آب خالص این مقدار در دمای ۲۰ درجه اندازه گیری شده است و برابر است با ۱ cP (سانتی پواز) که مرجع و مبنای محاسبات سایر ویسکوزیته‌ها برای سایر مواد می‌باشد.

در این آزمایش، برای اندازه‌گیری گرانیوی نمونه سیالات از دستگاه گرانیوی سنج چرخان، مدل FANN ۳۵ استفاده شده است. برای بدست آوردن گرانیوی مؤثر، باید مقادیر اندازه‌ی تنش برشی و میزان برش معلوم باشد. در این صورت مقدار گرانیوی مؤثر از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود.

$$\mu = \frac{300 \times \theta}{rpm} \quad (1)$$

که در این رابطه μ گرانیوی مؤثر بر حسب سانتی پواز (cp) است، θ مقدار قرائت عقربه‌ی دستگاه Dial Reading می‌باشد که بیانگر تنش برشی است و rpm میزان برش بر حسب دور بر دقیقه می‌باشد.

همانطور که از رابطه‌ی ۱ مشخص است، مقدار گرانیوی مؤثر، وابسته به میزان برش است. یعنی در میزان برش‌های

مختلف، مقادیر مختلفی از گرانروی بدست می‌آید. بنابراین انجمن مهندسين نفت آمریکا، API^{۲۹}، جهت ارائه‌ی یک گرانروی مشخص برای سیال، گرانروی ظاهری را معرفی کرد که طبق رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود. جهت انجام کارهای آزمایشگاهی نیز معمولاً از این نوع گرانروی استفاده می‌شود.

$$AV = 0.5 \times \theta_{600} \quad (۲)$$

که در این رابطه AV^{۳۰} گرانروی ظاهری می‌باشد. به طور کلی سیالات حفاری بر اساس خواص رئولوژی به دو گروه تقسیم می‌شوند:

- سیالات نیوتونی
- سیالات غیر نیوتونی

سیالاتی نظیر نفت سنگین رفتار غیر نیوتونی دارند. برای توصیف گرانروی این نوع سیالات معمولاً از گرانروی پلاستیک استفاده می‌شود. این پارامتر که یکی از خواص مهم سیالات مورد استفاده در عملیات نفتی محسوب می‌شود، مقاومت داخلی جریان سیال که بر اثر مقدار، نوع و اندازه‌ی ذرات جامد موجود در سیال به وجود می‌آید را اندازه‌گیری می‌کند. به عبارت دیگر گرانروی پلاستیک تابع گرانروی فاز مایع سیال و نیز حجم مواد جامد موجود در سیال می‌باشد. گرانروی پلاستیک از رابطه‌ی ۳ قابل محاسبه است.

$$PV = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (۳)$$

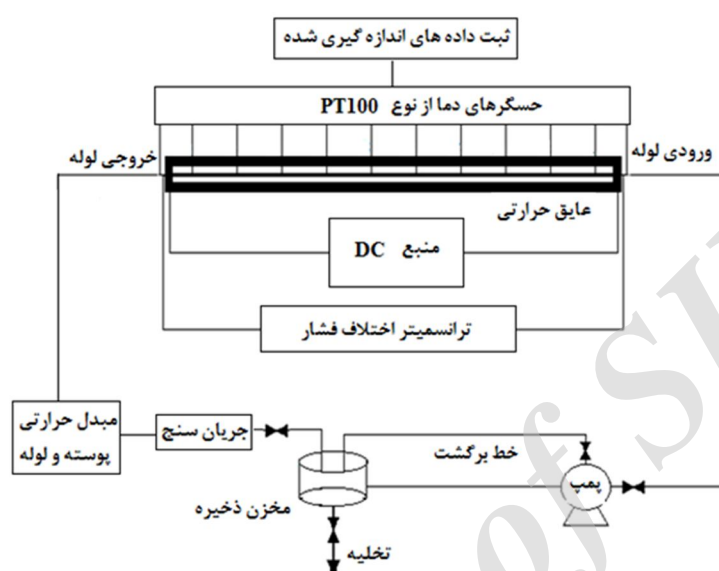
که در این رابطه PV گرانروی پلاستیک بر حسب سانتی‌پواز می‌باشد.

۱- American Petroleum Institute

۲- Apparent Viscosity

۳-۵- آزمایش انتقال حرارت

در این تحقیق از تجهیزات سیستم آزمایشگاهی با شرط مرزی شار حرارتی ثابت به منظور تعیین میزان انتقال حرارت نانوسیالات مورد آزمایش استفاده شد که به صورت شماتیک در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۷: شماتیک سیستم آزمایشگاهی جهت انجام تست انتقال حرارت نمونه ها

بخش آزمایش متشکل از لوله‌ای مسی به طول ۲ متر و قطر داخلی ۵ میلی‌متر و ضخامت ۰/۵ میلی‌متر است که دور آن المنت حرارتی برای تأمین شار حرارتی ثابت به صورت یکنواخت بسته شده است. روی المنت‌های حرارتی نیز عایق کاری مناسب انجام گرفته تا از افت حرارت جلوگیری شود. یک منبع تغذیه الکتریکی برای تأمین شار حرارتی به دو سر المنت وصل می‌شود. یک دستگاه اندازه گیر دیفرانسیلی فشار در محدوده ۰ تا ۲۵۰ کیلوپاسکال با دقت ۰/۲٪ برای ثبت افت فشار در دبیهای مختلف استفاده شده که دو سر آن به ابتدا و انتهای لوله وصل می‌شود. برای ثبت دماهای نقاط مختلف، ۱۰ عدد سنسور دمایی نوع RTD PT ۱۰۰ در جهت محوری، روی جداره‌ی لوله‌ی مسی به فواصل یکسان نصب شده است. همچنین ۲ عدد سنسور دمایی نوع RTD PT ۱۰۰، در ابتدا و انتهای جریان، درون لوله معلق شده‌اند تا دمای بالک ورودی و خروجی جریان نانوسیال را ثبت کنند.

ترموکوپل‌ها نیز به دستگاه ثبت اطلاعات وصل می‌شوند که داده‌های اندازه‌گیری شده را به کامپیوتر منتقل می‌کند. بخش اندازه‌گیری دبی جریان، از یک مخزن شیشه‌ای مدرج ۱ لیتری که مجهز به شیر تخلیه می‌باشد تشکیل شده است. بعلاوه از یک بشر ۲ لیتری به عنوان مخزن نانوسیال استفاده شده است که نانوسیال توسط یک دستگاه پمپ با توان ۱ اسب بخار به سیستم تزریق می‌شود. در ضمن قبل از ورود جریان به بخش آزمایش، نانوسیال وارد یک مبدل حرارتی می‌شود که از آب بعنوان سیال خنک‌کننده استفاده می‌شود. پس از تکمیل سیستم آزمایشگاهی، نانوسیال مربوطه در مخزن ریخته و پمپ روشن می‌شود تا جریان نانوسیال در خط لوله برقرار گردد.

سپس باید المنت مربوط به برقراری شار حرارتی را روشن کرد تا بخش آزمایش شروع به گرم شدن کند. برای شروع آزمایش در هر مرحله می‌بایست ابتدا نرخ جریان سیال تعیین شود تا سرعت جریان و به دنبال آن عدد رینولدز مشخص شود. در هر دبی جریان، سیستم پس از ۲۰ الی ۳۰ دقیقه به حالت پایدار می‌رسد. پس از گذشت این زمان، می‌توان دمای ترموکوپل‌های متصل به بدنه و نیز معلق در بخش‌های ورود و خروج جریان و همچنین افت فشار نانوسیال را ثبت کرد

فصل ۴ - بخش تجربی سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا و استفاده آن در عملیات ازدیاد برداشت

۴-۱- مقدمه

همانطور که قبلاً گفته شد، هدف از این تحقیق سنتز مورفولوژی‌های کروی، میله ای و صفحه ای نانوگاما آلومینا و پایداری سازی نانوسیال حاصل از آنها جهت بررسی انتقال حرارت در کاربردهای ازدیاد برداشت از مخازن نفت خام می‌باشد. برای این کار ابتدا سه مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای با استفاده از روش هیدروترمال سنتز و مشخصه یابی شده اند. در ادامه با استفاده از مورفولوژی های مختلف گاما آلومینا (کروی، میله ای و صفحه ای)، سیال پایدار ساخته شده و پایداری آنها مورد تست قرار گرفته است.

۴-۲- مواد مصرفی مورد نیاز

جهت سنتز نانوگاما آلومینا از روش هیدروترمال و از مواد مصرفی در جدول ۴-۱ استفاده شده است.

جدول ۴-۱: مواد مصرفی جهت سنتز نانوگاما آلومینا

شماره	ماده مورد استفاده	نوع کیفیت
۱	نیترات آلومینیم ۹ آبه	مرک
۲	اتانول	صنعتی
۳	آمونیم هیدروکسید	مرک
۴	آب دی یونیزه (DI)	صنعتی
۵	شکر (پایدارکننده)	صنعتی
۶	پلی وینیل پرولیدن (PVP)	مرک

۴-۳- دستگاه و ابزار مورد نیاز

در ذیل دستگاه ها و ابزار مورد استفاده جهت سنتز و آنالیز نانو گاما آلومینا آورده شده است.

✓ میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

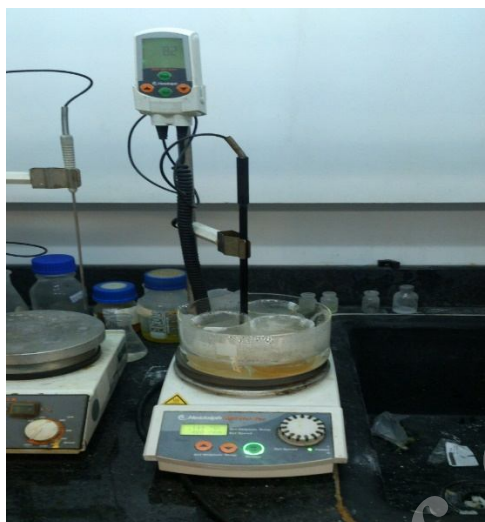
- ✓ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
- ✓ پراش اشعه ایکس (XRD)
- ✓ اسپکتروفوتومتر (UV-Vis)
- ✓ زتا پتانسیل
- ✓ گرم کن مغناطیسی
- ✓ کوره ۱۴۰۰ درجه
- ✓ آون
- ✓ pH متر
- ✓ آلتراسونیک

۴-۴- روش انجام آزمایش

برای سنتز نانوگاما آلومینا با مورفولوژی مختلف از روش شیمیایی هیدروترمال استفاده شده است. برای این کار ابتدا ۳ گرم نیترات آلومینیوم و ۰,۵ گرم شکر به عنوان پایدار کننده در ۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه شده (DI) حل شده و روی گرم کن مغناطیسی در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت قرار می گیرد. سپس قطره قطره محلول نیترات آمونیوم جهت کنترل pH به محلول اضافه می گردد. پارامتر pH یک پارامتر مهم در سنتز مورفولوژی های مختلف گاما آلومینا خواهد بود. با افزودن نیترات آمونیوم به محلول نیترات آمونیوم رنگ محلول از شفاف به شیری رنگ تغییر می نماید که نشان دهنده تشکیل ذرات هیدروکسید آلومینیم است.

شکر یک قند غنی از احیا کننده های طبیعی گلوکوز، فروکتوز و گالاکتوز می باشد. با استفاده از این عامل احیا کننده که همزمان هم عمل احیایی را انجام داده هم به عنوان سورفکتانت در دمای بالا عمل میکند، یون های آلومینیوم با این احیاگر به اتمهای آلومینیوم احیا شده و در دمای بالا اکسید می شود. نانوذرات حین تشکیل توسط

این عامل از آگلومره شدن حفاظت می شود و نانوذرات بر اساس pH های مختلف مورفولوژی های متفاوتی را ایجاد میکنند



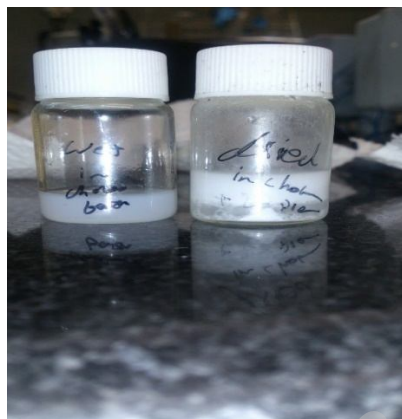
شکل ۴-۱: سامانه آزمایشگاهی سنتز نانوغاما آلومینا

در ادامه محلول به یک اتوکلاو با حجم ۷۵ میلی لیتری منتقل و در یک کوره با دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ ساعت قرار می گیرد. در نهایت نمونه ها با الکل شستشو و سانتریفیوژ می شوند و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک می گردند. نمونه ها جهت کلسینه شدن و تبدیل به فاز گاما به مدت ۵ ساعت درون کوره با دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد می گیرند. شکل ظاهری نمونه ها بعد از کلسینه شدن در شکل ۴-۲ آورده شده است.



شکل ۴-۲: نمونه های سنتز شده بعد از کلسینه

در ادامه ساخت سیال پایدار از نانوساختارها با مورفولوژی های مختلف انجام شده است که در شکل ۳-۴ قابل مشاهده می باشند. در نهایت نمونه ها با استفاده از XRD، FESEM، TEM، UV-Vis و زتا پتانسیل جهت مشخصه یابی ساختاری، مورفولوژی، خواص نوری و پایدار درون سیال آنالیز شده اند.



شکل ۳-۴: تصویر سیال پایدار ساخته شده از نانو گاما آلومینا

۴-۵- روش تولید سیال پایدار از نانوساختارهای گاما آلومینا

بعد از آماده سازی نانوساختارهای مختلف گاما آلومینا تولید سیال پایدار از آنها به منظور استفاده در تست های انتقال حرارت و افزایش بازیابی نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است. بدین منظور نانوساختارهای گاما آلومینا با ماده فعال سطحی پلی وینیل پرولیدن (PVP, C_6H_9NO , ۲,۵ g/mol) محلول در آب در یک دستگاه آلتراسونیک اصلاح شده و بعد از خشک کردن در سیال پایه آبی پخش گردیده است. در نهایت شرایط آزمایش جهت تولید نانوسیال پایدار برای مورفولوژی های مختلف بهینه گردید که در جدول ۲-۴ آورده شده است.

جدول ۲-۴: شرایط بهینه تولید نانوسیال پایدار از نانوساختارهای گاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف

شرایط آزمایش	نانوساختار کروی	نانوساختار میله ای	نانوساختار صفحه ای
مدت زمان موجهی	۱۲۰ دقیقه	۱۲۰ دقیقه	۱۲۰ دقیقه
غلظت ماده فعال سطحی (PVP)	۱ درصد وزنی	۰,۵ درصد وزنی	۱ درصد وزنی
مدت زمان پخش نانوساختارها در سیال (دقیقه)	۱۲۰ دقیقه	۹۰ دقیقه	۹۰ دقیقه

۴-۶- مواد و تجهیزات مورد استفاده آزمایشات فاز ازدیاد برداشت نفت

در این پروژه از نانو ذرات آلومینای اصلاح شده همراه با اسیدهای چرب به منظور کاهش ویسکوزیته‌ی نفت سنگین استفاده شده است. قابل ذکر است که نانوذرات مذکور در سه pH مختلف ۳، ۷ و ۱۲ مورد استفاده قرار گرفتند. شکل ۴-۴ نمونه های مورد استفاده در آزمایشات با pH های مختلف را نشان می دهد.



شکل ۴-۴: نمونه های مورد استفاده در آزمایشات با pH های مختلف

تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایشات در جدول ۴-۳ بیان شده‌اند.

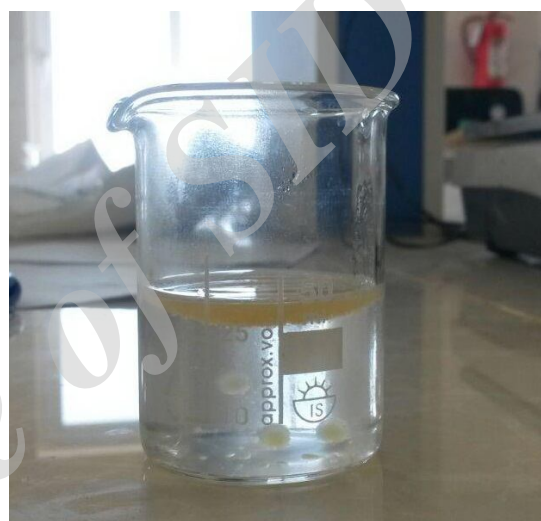
جدول ۴-۳: تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایشات

تجهیزات مورد استفاده	موارد استفاده
پیپت	اندازه‌گیری دقیق حجم سیالات مورد آزمایش
بشر	نگهدای، جمع‌آوری و به حجم رساندن سیالات
مخلوط کن مگنت	تهیه نانوسیال با استفاده از نانوذرات و آب
آون	گرمادهی یه نمونه‌ها
مایکروویو	انتشار امواج مایکروویو به نمونه‌ها

۴-۷- شرح آزمایشات ازدیاد برداشت

۴-۷-۱- آزمایشات مرحله ی اول (ارزیابی تأثیر نانوذرات بر خواص گرانروی و انتقال حرارت نفت سنگین)

جهت تهیهی نانوسیالات، میزان ۲، ۴، و ۶ میلی لیتر از هر کدام از نانوذرات با PH های مختلف (شکل ۴-۴)، توسط پیپت جدا شد و به ترتیب به ۲۸، ۲۶، و ۲۴ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بر روی مخلوط کن مگنت با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند تا نمونه‌هایی همگن تهیه شوند. (شکل ۴-۵)



شکل ۴-۵: مخلوط نانوذره و آب مقطر

در مرحله‌ی بعدی، ۳۰ میلی لیتر نانوسیال تهیه شده به ۳۰ میلی لیتر نفت سنگین اضافه شد و به مدت ۴۰ دقیقه بر روی مخلوط کن مگنت با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد تا مخلوط همگنی از نانوسیال و نفت سنگین بدست آید. سپس سطح بشر حاوی ۶۰ میلی لیتر نفت سنگین و نانوسیال، به دقت توسط فویل پوشانده شد و به مدت ۳ ساعت درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار شد.



شکل ۴-۶: مخلوط نفت سنگین و نانوسیال پوشانده شده با فویل جهت حرارت دهی درون آون

بعد از گذشت ۳ ساعت، بشر حاوی نفت سنگین و نانوسیال به دقت و به آرامی از آون بیرون آورده شد و مشاهده شد که بین نفت و نانوسیال جدایش صورت گرفته است، به نحوی که نفت در بالای بشر و نانوسیال در قسمت تحتانی بشر قرار گرفته است. سپس نفت سنگین قرار گرفته در بالای بشر با استفاده از یک سرنگ جدا شد و به منظور انجام تست‌های تعیین گرانروی و چگالی، در ظرف جمع‌آوری نمونه قرار داده شد. (شکل ۴-۷)



شکل ۴-۷: جداسازی نفت سنگین از نانوسیال بعد از ته نشینی نانوسیال

نهایتاً میزان گرانروی و چگالی نمونه‌های جمع‌آوری شده تعیین شد. قابل ذکر است که به منظور ارزیابی اثر نانوذرات، چگالی و گرانروی یک نمونه نفت خام سنگین بدون هیچ افزودنی نیز تعیین شد.

۴-۷-۲- آزمایشات مرحله دوم (ارزیابی تأثیر نانوذرات بر میزان بازیافت نفت سنگین)

در این مرحله نیز جهت تهیهی نانوسیالات، مشابه مرحلهی اول، میزان ۲، ۴، و ۶ میلی لیتر از هر کدام از نانوذرات با PH های مختلف، توسط پیپت جدا شد و به ترتیب به ۲۸، ۲۶، و ۲۴ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه بر روی مخلوط کن مگنت با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شدند تا نمونه‌هایی همگن تهیه شوند. در مرحلهی بعدی، ۳۰ میلی لیتر نانوسیال تهیه شده به ۳۰ میلی لیتر نفت سنگین اضافه شد و به مدت ۴۰ دقیقه بر روی مخلوط کن مگنت با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد تا مخلوط همگنی از نانوسیال و نفت سنگین بدست آید.

بلافاصله بعد از تهیهی مخلوط نانوسیال-نفت، این سیال بر روی فضای متخلخل شیشه‌سازی شده (شامل حجم مشخصی از گلس بیدهایی با سایزبندی مشخص درون ظرف دارای فیلتر متخلخل) ریخته شد (شکل ۴-۸) و سپس دهانهی فضای متخلخل با فویل پوشانده شد تا میزان تبخیر سیال درون آن به حداقل برسد. جمع‌آوری میزان سیال خروجی از فضای متخلخل، توسط یک بشر که در زیر فضای متخلخل قرار داده شد صورت گرفت. (شکل ۴-۹)



شکل ۴-۸: (الف) حجم مشخص از گلس بیدهایی با سایزبندی مشخص. (ب) ظرف حاوی فیلتر متخلخل جهت عبوردهی سیال



شکل ۴-۹: مخلوط نانوسیال - نفت درون فضای متخلخل و بشر زیرین جهت جمع آوری سیال خروجی

سپس فضای متخلخل حاوی نانوسیال - نفت در دمای اتاق قرار گرفت و بعد از گذشت ۳ ساعت، حجم و وزن میزان سیال جمع آوری شده در بشر زیرین ثبت شد و به عنوان میزان بازیافت اولیه در نظر گرفته شد. در مرحله بعدی، فضای متخلخل همراه با بشر زیرین، درون مایکروویو منتقل شد تا تأثیر نانوسیالات مورد آزمایش بر میزان بازیافت سیال تحت انتشار اشعه‌ی مایکروویو بررسی شود. مایکروویو مورد استفاده دارای فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز بوده و قدرت آن بر روی ۱۰۰۰ وات ثابت شد. هر نمونه به مدت ۱ دقیقه تحت انتشار امواج مایکروویو قرار گرفت و بعد از آن نمونه‌ها با دقت به بیرون از مایکروویو منتقل شدند و حجم و وزن سیال جمع آوری شده در بشر زیرین فضای متخلخل اندازه‌گیری و ثبت شد. این حجم به عنوان بازیافت ثانویه تحت تأثیر نانوسیال و انتشار اشعه‌ی مایکروویو در نظر گرفته شد. جدول ۴-۴ مشخصات نمونه‌های مورد آزمایش را همراه با ترکیبی که دارند نشان می‌دهد.

قابل ذکر است که به منظور جلوگیری از انعکاس امواج مایکروویو، سطح ظروف حاوی نمونه‌ها درون مایکروویو توسط درپوش پلاستیکی (به جای فویل) پوشانده شد.

جدول ۴-۴: مشخصات و ترکیب نمونه های مورد آزمایش

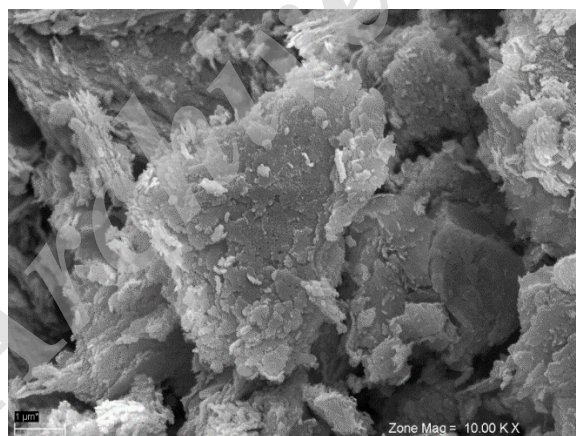
غلظت (درصد وزنی)	ترکیب	شماره‌ی نمونه	
۰	۳۰ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت خام سنگین	۱	
.۱۵	۲ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۸ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت	pH=۳	
.۲۵	۴ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۶ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۲-ب
.۴	۶ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۴ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۲-ج
.۱۵	۲ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۸ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت	pH=۷	
.۲۵	۴ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۶ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۳-ب
.۴	۶ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۴ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۳-ج
.۱۵	۲ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۸ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت	pH=۱۲	
.۲۵	۴ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۶ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۴-ب
.۴	۶ میلی لیتر نانو آلومینا و اسید چرب + ۲۴ میلی لیتر آب مقطر + ۳۰ میلی لیتر نفت		۴-ج

فصل ۵ - بحث و نتایج

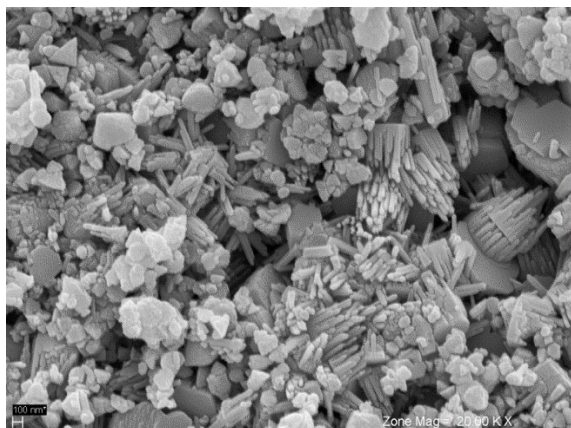
۵-۱- مقدمه

در این بخش از گزارش به تحلیل نتایج آنالیزهای انجام شده به منظور مشخصه یابی نانوگاما آلومینا سنتز شده با مورفولوژی های کروی، میله ای و صفحه ای پرداخته می شود. برای این منظور آنالیزهای اصلی مشخصه یابی نانوگاما آلومینا به صورت اولویت دار ارائه می شود. در ادامه نتایج اضافه کردن نانوسیال های حاوی نانوذرات به نفت خام تحلیل و نتایج آن بررسی می شود.

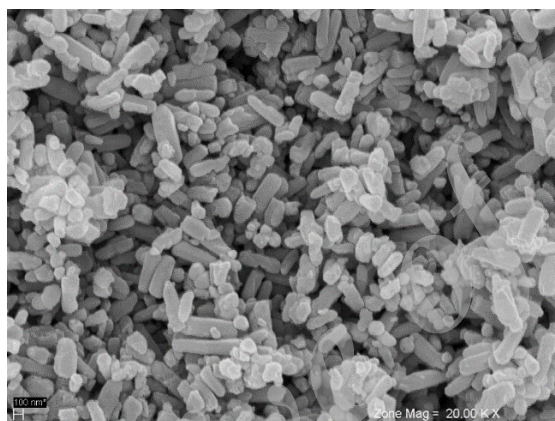
همانطور که در فصل های قبلی گفته شد یکی از پارامترهای مهم در سنتز نانوساختارهای گاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف pH محلول اولیه می باشد. در اینجا ابتدا برای بهینه کردن مورفولوژی های مد نظر (کروی، میله ای و صفحه ای) pH های مختلف از محدوده اسیدی تا بازی بکار گرفته شده است که در (شکل ۵-۱ تا شکل ۵-۸) تصاویر SEM شان مشاهده می شود.



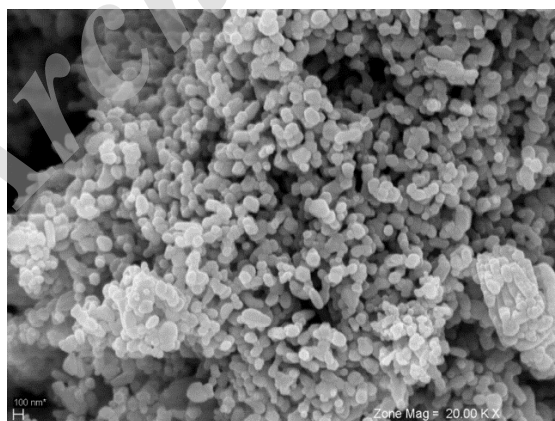
شکل ۵-۱: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱



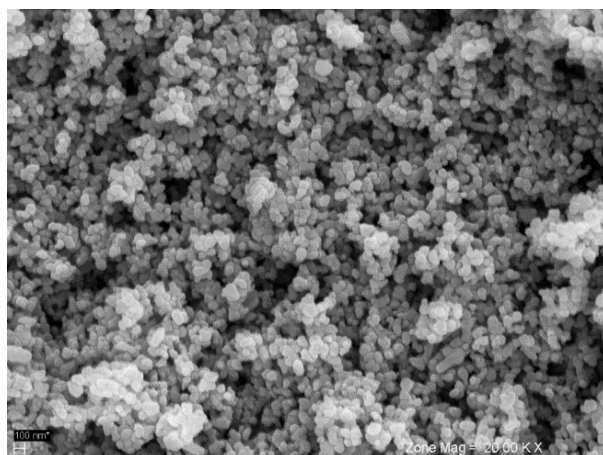
شکل ۲-۵: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۲



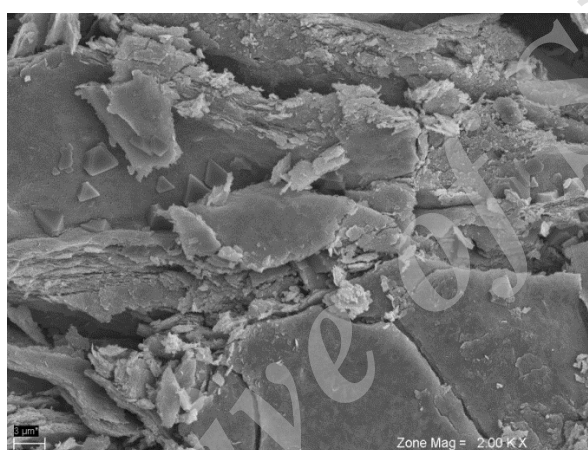
شکل ۳-۵: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۳



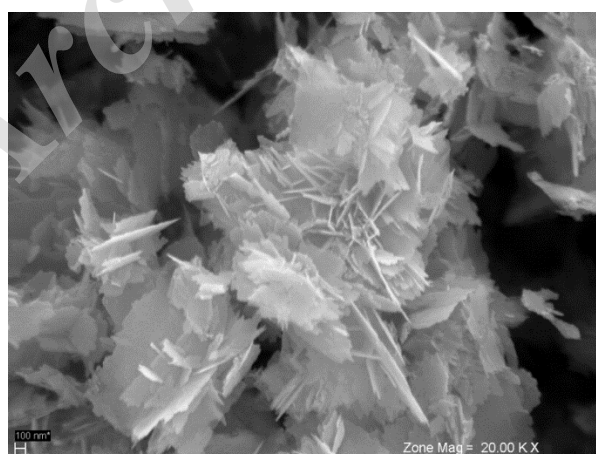
شکل ۴-۵: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۵



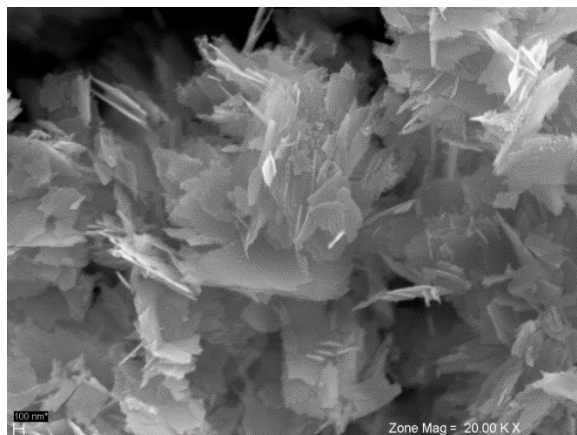
شکل ۵-۵: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۷



شکل ۵-۶: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۹



شکل ۵-۷: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱۱



شکل ۵-۸: تصویر SEM گاما آلومینا در pH حدود ۱۲

همانطور که از تصویر شکل ۵-۱ مشخص است در pH حدود ۱ که در منطقه اسیدی قرار دارد ساختار خاصی شکل نگرفته است که به عدم تشکیل کمپلکس آلومینیوم به سبب وجود H^+ زیاد و افزایش حلالیت محلول در محیط برمی گردد. با افزایش pH به حدود ۲ و کاهش H^+ ساختارهای میله ای شکل گرفته ولی همچنان قسمت-هایی از نمونه بدون ساختار می باشد (شکل ۵-۲). با افزایش pH کم کم شرایط برای تشکیل کمپلکس $Al(OH)_3$ فراهم می شود و با توجه به اینکه سرعت رشد تمامی صفحات یکسان نیست رشد بصورت همسانگرد نخواهد بود و ساختارهای یک بعدی تشکیل خواهد شد. همانطور که از شکل ۵-۳ مشاهده می شود در pH حدود ۳ نانوساختارهای یک بعدی میله ای شکل بصورت کامل تشکیل گردیده است و ساختارها از یکنواختی خوبی برخوردار می باشند. اما با افزایش pH به ۵ در شکل ۵-۴ مشاهده می شود که طول نانومیله ها در حال کاهش و مورفولوژی به سمت کروی تغییر می یابد بطوریکه در pH حدود ۷ ساختارهای کروی شکل مشاهده می شود (شکل ۵-۵) و تمامی ساختارها دارای شکل کروی می باشند. کاهش ساختارهای یک بعدی و تشکیل ساختارهای کروی با افزایش pH به سمت خنثی به افزایش رشد همسانگرد ساختار مربوط می گردد. دوباره با افزایش pH به حدود ۹ ایجاد محیط بازی ساختارهای چند وجهی تشکیل شده است (شکل ۵-۶) که نشان دهنده تاثیر زیاد مورفولوژی به pH محلول اولیه است. همچنین شکل ۵-۷ و شکل ۵-۸ نشان می دهد برای محلول بازی (pH های ۱۱ و ۱۲) مورفولوژی های دو بعدی تشکیل گردیده است.

در ادامه کار مورفولوژی های بهینه کروی، میله ای و صفحه ای به ترتیب با pH های ۳، ۷ و ۱۲ انتخاب شده است که مورد بررسی بیشتر قرار گرفته شده اند.

۵-۲- آنالیز ساختاری نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی

آنالیز ساختاری XRD به منظور بررسی ساختار تشکیل شده و همچنین اطمینان از عدم حضور فازهای ثانویه کریستالی صورت می گیرد. همانطور که شکل ۵-۹ نشان داده شده است نانوذرات تشکیل شده فاز کریستالی گاما آلومینا می باشد. بر اساس محاسبه اندازه کریستال های سنتز شده با استفاده از فرمول دبای شرر، اندازه نانوکریستال ها حدود ۵۳ نانومتر می باشد. فرمول دبای شرر به صورت زیر می باشد.

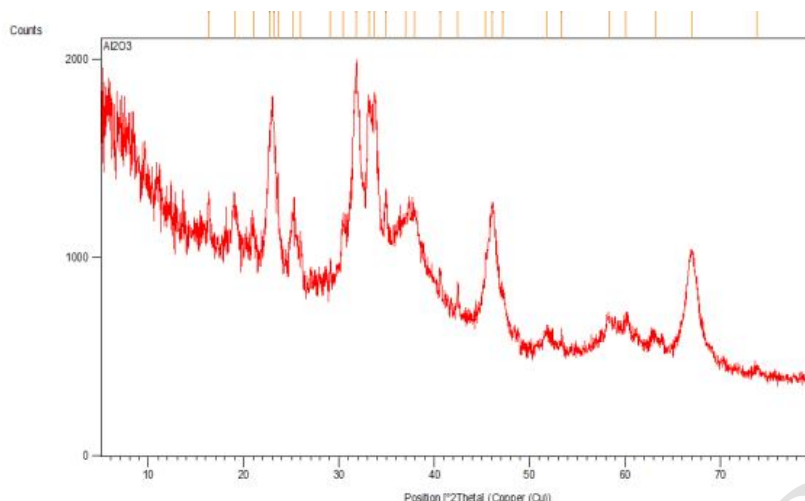
$$D_p = (0,94\lambda) / (\beta \cos\theta)$$

که در آن:

λ طول موج می باشد و مقدار آن حدود $1,54060 \text{ \AA}$ می باشد.

β عرض پیک در نصف ارتفاع می باشد.

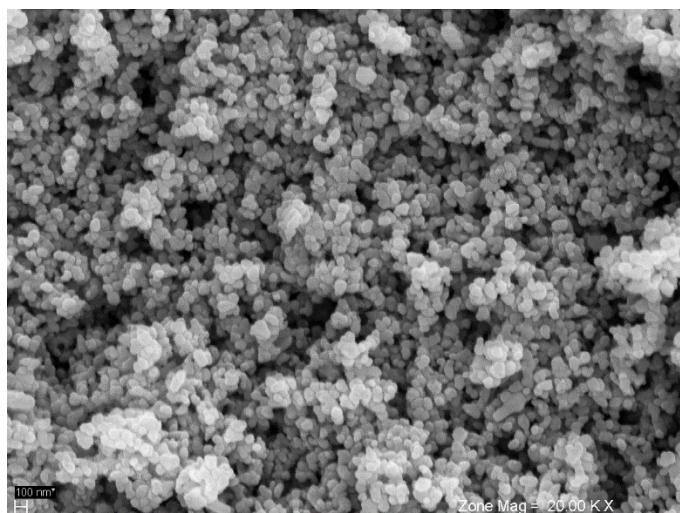
θ نصف مقدار پیک ظاهر شده در زاویه 2θ می باشد.



شکل ۵-۹: طیف XRD نانوگاما آلومینای کروی با استفاده از روش هیدروترمال

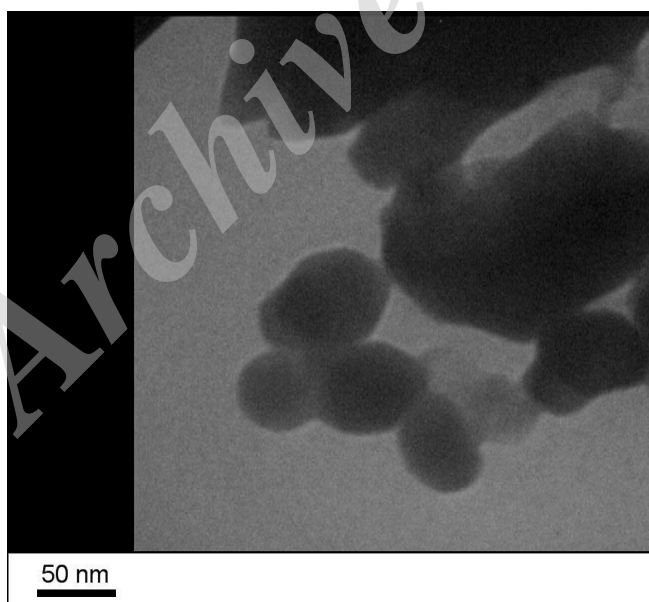
۵-۳- آنالیز مورفولوژی های نانوگاما آلومینا

شکل ۵-۱۰ تصویر FESEM نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی را نشان می‌دهد. همانطور که از تصویر شکل ۵-۱۰ مشخص است، نانوذرات با قطر بین ۸۰-۶۰ نانومتر تشکیل شده است. نانوذرات کروی آلومینا در اینجا در pH برابر با ۷ (خنثی) سنتز شده اند. در pH های خنثی رشد ترجیحی صفحات کریستالی برای گاما آلومینا وجود ندارد و تمامی صفحات با سرعت یکسان رشد می‌کنند. بنابراین در این شرایط مورفولوژی نهایی گاما آلومینا کروی خواهد بود. در اکثر کارهای انجام شده برای سنتز نانوذرات کروی آلومینا از pH خنثی استفاده می‌کنند. بنابراین نتایج بدست آمده در این تحقیق با نتایج کارهای دیگران در توافق می‌باشد. همچنین از تصاویر FESEM مشاهده می‌شود که نانوذرات چسبندگی زیادی به هم دارند که ناشی از کلسینه کردن آنها در دمای بالا (۹۰۰ درجه سانتی گراد) است. علت کلسینه نمودن نمونه‌ها در دمای بالا تشکیل ساختار گاما آلومینا و حذف ناخالصی‌ها می‌باشد.



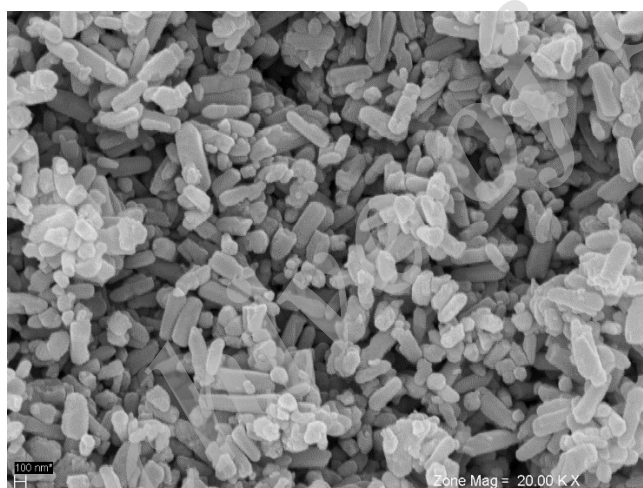
شکل ۵-۱۰: تصویر FESEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی کروی.

همچنین شکل ۵-۱۱ تصویر TEM نانوگاما آلومینا با ساختار میله ای را نشان می‌دهد که در توافق با نتایج FESEM است. همانطور که از تصویر شکل ۵-۱۱ پیداست مورفولوژی نانوذرات کروی و قطر آنها بین ۶۰-۸۰ نانومتر می‌باشد.



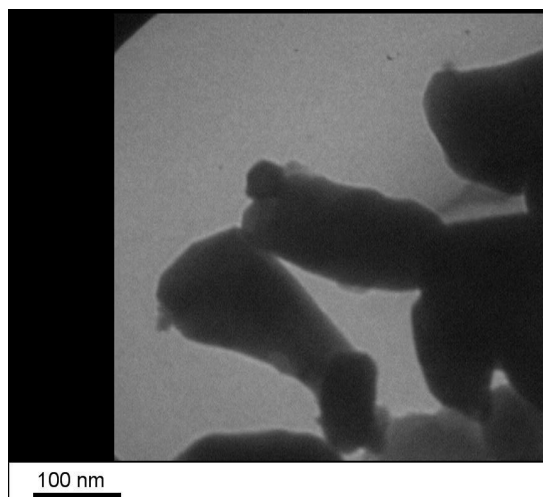
شکل ۵-۱۱: تصویر TEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی کروی.

شکل ۵-۱۲ تصویر FESEM نانوگاما آلومینا با مورفولوژی میله ای را نشان می‌دهد. همانطور که از تصویر FESEM شکل ۵-۱۲ پیدا است، قطر نانومیله ها بین ۸۰-۱۰۰ نانومتر و طول آنها حدود ۲۵۰-۴۰۰ نانومتر می‌باشد. این نانومیله‌ها در شرایط اسیدی یعنی pH حدود ۳ تشکیل شده اند. در شرایط اسیدی پروتون‌های اضافی باعث اختلال در باندهای هیدروژنی بین لایه ها می‌شوند. این امر باعث جدا شدن ساختارهای لایه لایه آلومینا به ساختارهای دو بعدی می‌گردد که نتیجه آن رول شدن لایه ها جهت کاهش انرژی سطحی شان و تشکیل نانومیله‌ها می‌گردد [۳۹]. در شرایط اسیدی تشکیل ساختارها به کندی صورت می‌گیرد و امکان رشد همسانگرد صفحات کریستالی کمتر می‌شود. البته همانطور که تصویر FESEM نشان می‌دهد، نانوذرات کروی هم در ساختار وجود دارند که تعداد آنها بسیار کم می‌باشد.



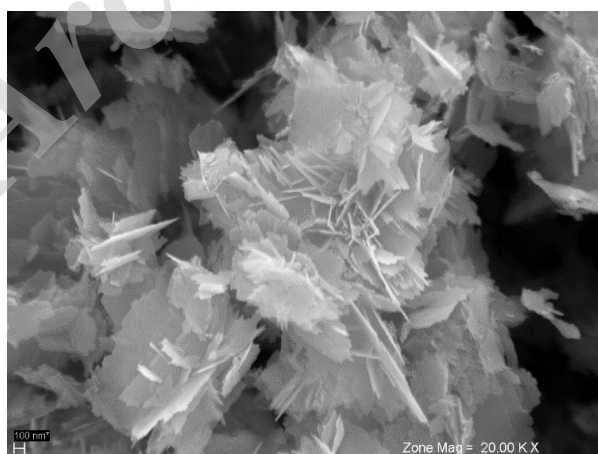
شکل ۵-۱۲: تصویر FESEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی میله ای.

همچنین شکل ۵-۱۳ تصویر TEM نانوگاما آلومینا با ساختار میله ای را نشان می‌دهد که در توافق با نتایج FESEM است.



شکل ۵-۱۳: تصویر TEM نانوذرات آلومینا با مورفولوژی میله ای.

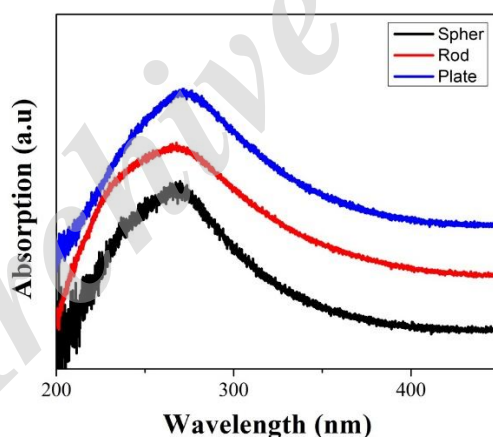
شکل ۵-۱۴ تصویر FESEM نانوغاما آلومینا با مورفولوژی صفحه ای را نشان می‌دهد. این مورفولوژی صفحه ای آلومینا در شرایط بازی یعنی pH حدود ۱۲ تشکیل شده است. در شرایط بازی به سبب پایدار شدن لایه های آلومینا به واسطه هیدروکسل شدن اتم های آلومینیم، امکان رول شدن لایه ها کاهش یافته و ساختارهای صفحه ای بجای میله تشکیل می‌گردد. همانطور که از تصویر FESEM پیداست ضخامت صفحه ها حدود ۴۰-۵۰ نانومتر می‌باشد. همچنین مورفولوژی های دیگر همچون کروی و میله ای تشکیل نشده است که نشان می‌دهد در شرایط کاملا بازی ساختارهای دو بعدی تشکیل خواهند شد.



شکل ۵-۱۴: تصویر FESEM نانوذرات صفحه ای آلومینا

۵-۴- طیف جذبی نانوگاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف

بررسی خواص نوری و گاف انرژی نانوالومینا با استفاده از اسپکتروفوتومتر بررسی شده است. همانطور که قبلاً گفته شد آلومینا دارای یک شکاف انرژی بزرگ می باشد که این ماده را رو جزو دسته مواد عایق دسته بندی می کنند. شکل ۵-۱۵ طیف نوری نانوگاما آلومینا با مورفولوژی های کروی، میله ای و صفحه ای را نشان می دهد. همانطور که از طیف جذبی مشاهده می شود پیک جذبی در محدوده طول موج ماوری بنفش (UV)، حدود ۲۵۰ نانومتر است که نشان می دهد گاف انرژی نانوالومینا در محدوده فرابنفش (حدود ۵ الکترون ولت) است و این ثابت می کند گاما آلومینا تشکیل شده است. همچنین طیف جذبی نشان می دهد با تغییر مورفولوژی از کره به میله و صفحه پیک جذبی به سمت طول موج های بیشتر تغییر یافته است که نشان دهنده تغییر سطح ویژه نانوساختار با تغییر مورفولوژی می باشد. البته تغییر در پیک جذبی خیلی محسوس نیست و شاید قضاوت درباره آن بسیار سخت باشد.

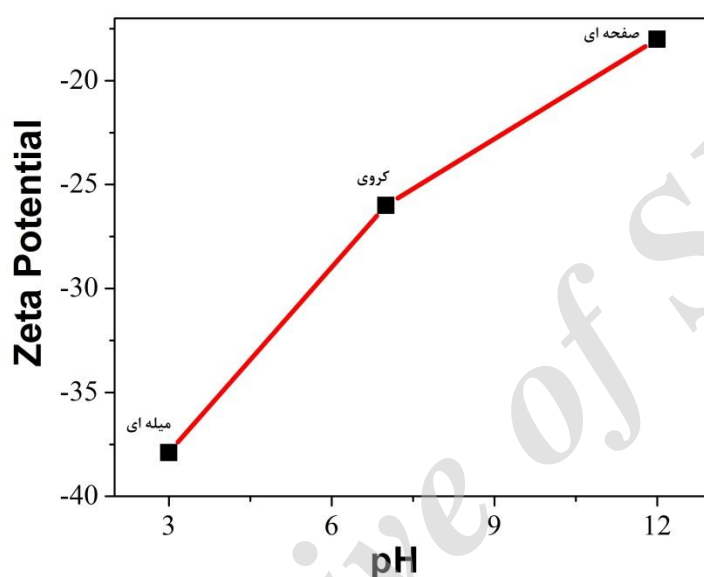


شکل ۵-۱۵: طیف جذبی نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای.

۵-۵- بررسی پایداری نانوسیال حاصل از نانوگاما آلومینا

در این قسمت سیال پایدار از نانوگاما آلومینای سنتزی اصلاح شده با پلی وینیل پرولیدن (مورفولوژی های کروی، میله ای و صفحه ای) تهیه شده است. پایه سیال آب دی یونیزه و مقدار نانوالومینای پایدار شده در آب برابر

با ۲ گرم در لیتر بوده است. پایداری نانوسیال ها برای مورفولوژی کروی، میله ای و صفحه ای با استفاده از دستگاه زتا پتانسیل اندازه گیری شده است و در شکل ۵-۱۶ مشاهده می شود نتایج نشان می دهد که زتا پتانسیل نانوسیال گاما آلومینا با مورفولوژی میله ای، کروی و صفحه به ترتیب حدود منفی ۳۷,۹ ، ۲۶,۵ و ۱۸ میلی ولت می باشد که نشان دهنده کاهش پایداری نانوسیال با تغییر مورفولوژی از میله ای به کروی و از کروی به صفحه ای است.



شکل ۵-۱۶- نتایج زتا پتانسیل سیال پایدار شده نانوگاما آلومینا با مورفولوژی های مختلف

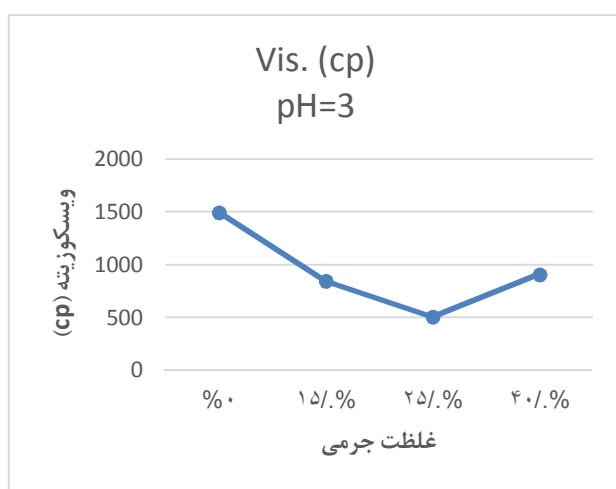
۵-۶- بررسی شکل، غلظت و اندازه نانوذرات افزوده شده روی گرانیروی نفت سنگین و انتقال

حرارت نانوسیال

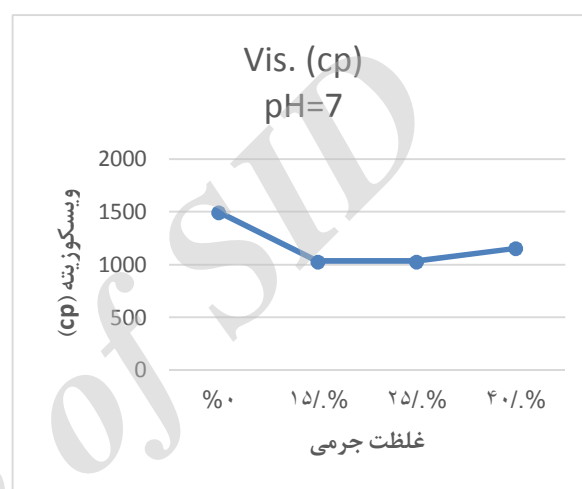
در مخازن با کاهش گرانیروی نفت سنگین، از آنجایی که نفت راحتتر می تواند از خلل و فرج سنگ های مخزنی عبور کند، استخراج آن راحتتر خواهد شد. بنابراین کاهش ویسکوزیته نفت سنگین با روش های مختلف یکی از بهترین روش های افزایش بازیافت نفت خواهد بود. همچنین افزایش ضریب هدایت حرارتی نفت باعث توزیع

یکنواخت گرما به کل سیال شده و بنابراین در روش مختلف گرمادهی برای استخراج نفت، به کاهش ویسکوزیته کمک خواهد کرد.

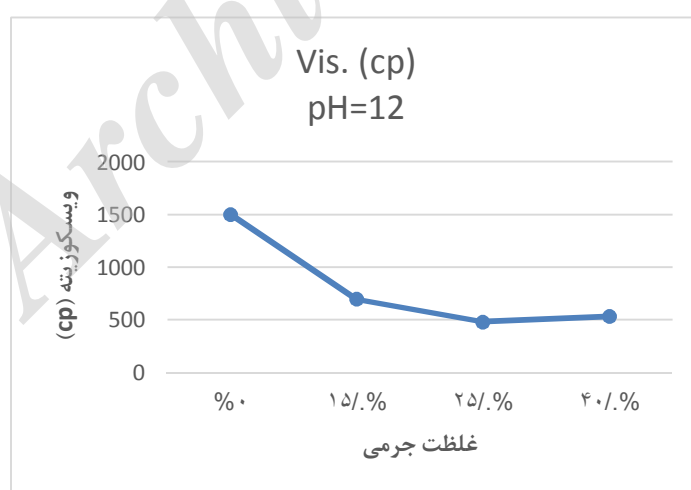
با اضافه کردن نانوامولسیون نانوذرات پایدار شده به نفت به روش هایی که در فصول قبلی عنوان شد، گرانیوی نفت اندازه گیری شده و نتایج آن در شکل ۵-۱۷ آورده شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

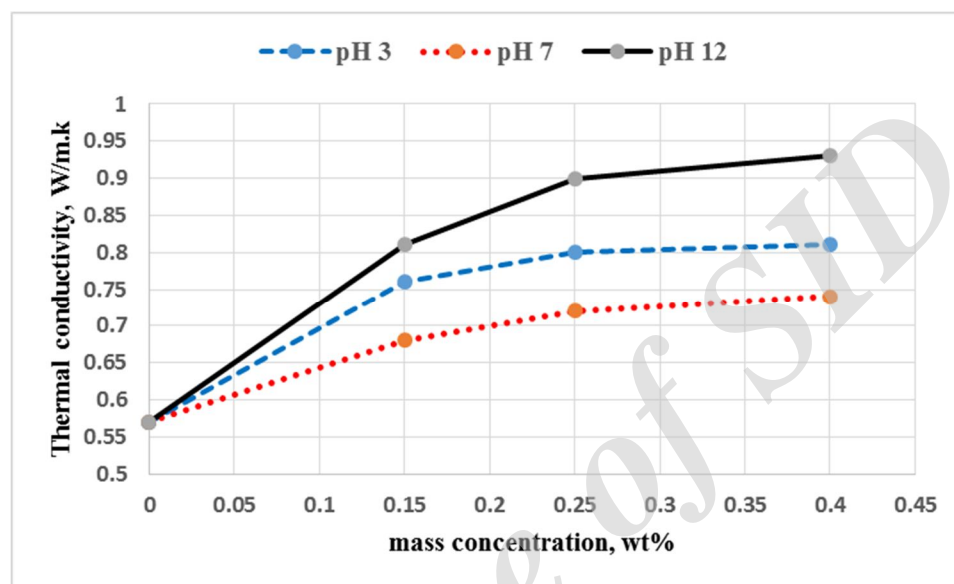
شکل ۵-۱۷: میزان گرانیوی نمونه های مورد آزمایش

طبق شکل، مشاهده می‌شود که تغییرات گرانی برای هر سه نمونه با pH های مختلف، تقریباً از روند مشابه‌ای پیروی می‌کند. نمونه‌های شماره‌ی ۲ (pH=۳) و ۴ (pH=۱۲) در غلظت ۰/۲۵ درصد وزنی نانوذرات گرانی نفت سنگین را به بیشترین مقدار کاهش داده‌اند (دارای کمترین ویسکوزیته می‌باشند). نمونه‌ی شماره‌ی ۳ (pH=۷) بیشترین کاهش گرانی نفت را در غلظت‌های ۰/۱۵ و ۰/۲۵ درصد وزنی نانو ذرات نشان می‌دهد که تقریباً مقادیر مشابه‌ای با هم دارند.

می‌توان چنین نتیجه گرفت که از میان سه غلظت متفاوتی که برای هر یک از نانوذرات با pH های متفاوت مورد آزمایش قرار گرفتند، نقطه‌ی بحرانی برای نمونه‌های شماره‌ی ۲ (pH=۳) و ۴ (pH=۱۲) در غلظت ۰/۲۵ درصد وزنی نانو ذرات رخ می‌دهد و برای نمونه‌ی شماره‌ی ۳ (pH=۷) در غلظت ۰/۱۵ درصد وزنی نانو ذرات رخ می‌دهد. نمونه‌ی شماره‌ی ۳ در غلظت غلظت ۰/۱۵ درصد وزنی نانو دارای گرانی نزدیک به نقطه‌ی بحرانی می‌باشد. به عبارت دیگر نمونه‌ی شماره‌ی ۴ (pH=۱۲) با مورفولوژی صفحه‌ای دارای بیشترین کاهش گرانی نفت سنگین می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی‌های مختلف در غلظت‌ها و سایر شرایط یکسان، گرانی‌های متفاوتی را در نانوسیال و نفت سنگینی که در آن حل شده‌اند ایجاد می‌کنند. این تغییرات گرانی برمی‌گردد به مساحت سطح ویژه‌ای (Specific Surface Area) که هر یک از مورفولوژی‌های مختلف ارائه می‌دهند. به عبارت دیگر، هر مورفولوژی، مساحت سطح ویژه‌ی مخصوص به خود را دارد که در غلظت مشخصی باعث بیشترین کاهش در گرانی نانوسیال و نفت سنگین می‌شود. هر مورفولوژی، در غلظتی که در آن بیشترین مساحت سطح ویژه را ارائه دهد، بیشترین جذب گرمایی (Heat Absorption) را خواهد داشت، لذا متعاقباً بیشترین کاهش ویسکوزیته‌ی سیال حاوی نانوذرات نیز در همان غلظت رخ خواهد داد.

۵-۷- بررسی شکل، غلظت و اندازه نانوذرات افزوده شده روی انتقال حرارت نانو سیال

ضریب هدایت حرارتی نانو سیال Al_2O_3 -آب در غلظت های وزنی مختلف ۰.۱۵، ۰.۲۵ و ۰.۴۰ درصد وزنی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد مورد اندازه گیری قرار گرفتند. با توجه به شکل ۵-۱۸، نتایج تجربی نشان دادند که بیشترین هدایت حرارتی در غلظت وزنی ۰.۲۵ حاصل می شود.



شکل ۵-۱۸: ضریب انتقال حرارتی نانو سیال Al_2O_3 -آب در غلظت های مختلف برای سه pH مختلف

با اضافه شدن درصد وزنی نانوذرات در سیال، هدایت حرارتی آن نیز افزایش پیدا می کند. با اضافه شدن درصد وزنی، شیب افزایش ضریب هدایتی کمتر می شود که ناشی از اشباع شدن نانو سیال و عدم پخش یکنواخت نانو ذرات در داخل سیال می باشد.

۵-۸- نتایج مربوط به بازیافت نفت

برای بررسی بازیافت نفت، در ابتدا مراحل بازیافت نفت توضیح داده خواهد شد. به طور کلی مراحل بازیافت نفت از مخازن، سه مرحله اصلی را شامل می شود:

- بازیافت اولیه (Initial Recovery)

- بازیافت ثانویه (Secondary Recovery)

- بازیافت ثالثیه یا ازدیاد برداشت نفت (Tertiary Recovery or Enhanced Oil Recovery (EOR))

بازیافت اولیه، بر اثر مکانیزم رانشی که به صورت طبیعی در مخزن وجود دارد اتفاق می‌افتد. نیروی رانش طبیعی شامل چند نوع نیرو می‌باشد: نیروی رانش سفره‌ی آبد^{۳۱}، نیروی رانش ثقلی^{۳۲}، نیروی رانش کلاهدگ گازی^{۳۳}، نیروی رانش گاز محلول^{۳۴} و یا ترکیبی از هر کدام از نیروهای مذکور.

در بازیافت ثانویه، یک سیال خارجی مانند آب یا گاز به داخل مخزن تزریق می‌شود تا نفت درون مخزن را به سمت چاه یا چاهای تولیدی هدایت کند. نکته‌ای که در مورد این نوع بازیافت وجود دارد این است که در طی این نوع بازیافت، هیچ تغییری در خواص سنگ و سیال مخزنی ایجاد نمی‌شود.

از آنجایی که تلاش بازیافت اولیه و ثانویه جایجایی نفت متحرک موجود در مخزن است، لذا این دو نوع بازیافت جزو روش‌های سنتی بازیافت نفت دسته‌بندی می‌شوند. به طور میانگین، حدود ۳۰ درصد از نفت اولیه‌ی درجا^{۳۵} (OIIP) توسط روش‌های سنتی از مخازن قابل بازیافت هستند و مابقی نفت موجود در مخازن توسط روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن تولید می‌شوند. به طور کلی در روش‌های ازدیاد برداشت نفت تلاش بر این است که نفت غیرقابل

^{۳۱}- Water Drive

^{۳۲}- Gravity Drive

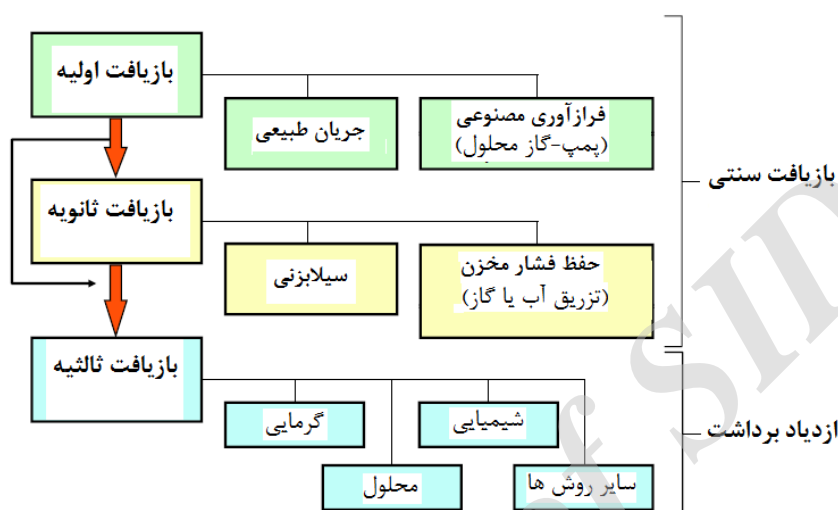
^{۳۳}- Gas Cap

^{۳۴}- Solution Gas Drive

^{۳۵}- Oil Initially In Place (OIIP)

حرکت در مخزن به سمت چاه یا چاه‌های تولیدی حرکت داده شود. شکل ۵-۱۹ مراحل مختلف تولید از مخازن هیدروکربوری را نشان می‌دهد.

مکانیزم های بازیافت



شکل ۵-۱۹: مراحل مختلف تولید از مخازن هیدروکربوری

در روش MWAGD (گرمادهی توسط امواج میکروویو) نیز که یک از روش‌های ازدیاد برداشت گرمایی می‌باشد، با استفاده از انتشار امواج میکروویو در داخل محیط مخزن، گر انرژی نفت و همچنین نیروی کشش بین سطحی کاهش داده می‌شود و بنابراین بازیافت نفت از مخزن افزایش پیدا می‌کند. یکی از راه‌های بهبود کارایی این روش، استفاده از ذرات مواد فلزی و اکسیدی با قابلیت انتقال حرارت بالا، در مخزن می‌باشد. از طرفی، خلل و فرج محیط متخلخل مخزن، معمولاً بسیار ریز بوده و هر افزایشی که وارد مخزن شود به راحتی می‌تواند باعث انسداد این خلل و فرج و در نتیجه کاهش شدید تراوایی مخزن شود. ولی نانو ذرات به دلیل اندازه‌ی بسیار کوچکی که دارند، برای استفاده در شرایط مخزن بسیار مناسب هستند. همچنین به دلیل دارا بودن سطح ویژه‌ی بسیار بالا، به صورت همگن در مخزن پراکنده شده و خیلی سریع با سیال مخزن واکنش داده و باعث تغییر خواص آن می‌شوند. بنابراین به راحتی می‌-

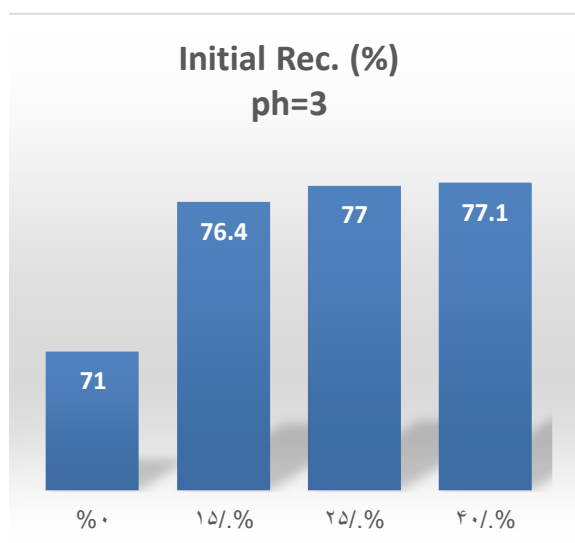
توان از نانوذرات به منظور تغییر خواص ترشوندگی سنگ مخزن و تغییر قابلیت هدایت حرارتی سنگ و سیال مخزن استفاده کرد [۶۸].

هدف تحقیق حاضر افزایش بازیافت نفت سنگین با استفاده از نانوذرات گاما آلومینا تحت اشعه‌ی مایکروویو است. در قسمت‌هایی که از عبارت "بازیافت اولیه" استفاده شده است، منظور بازیافت اولیه‌ی نفت سنگین مخلوط شده با نانوسیال گاما آلومینا می‌باشد که تحت نیروی ثقلی یا همان گراویته‌ی حاصل از وزن خودسیال صورت می‌پذیرد. همچنین در قسمت‌هایی که از عبارت "بازیافت ثانویه" استفاده شده است، منظور میزان بازیافت نفت سنگین مخلوط شده با نانوسیال گاما آلومینا تحت تأثیر دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، خاصیت انتقال حرارت نانوذرات، و نیروی ثقلی حاصل از وزن خود سیال می‌باشد که بعد از بازیافت اولیه صورت می‌گیرد.

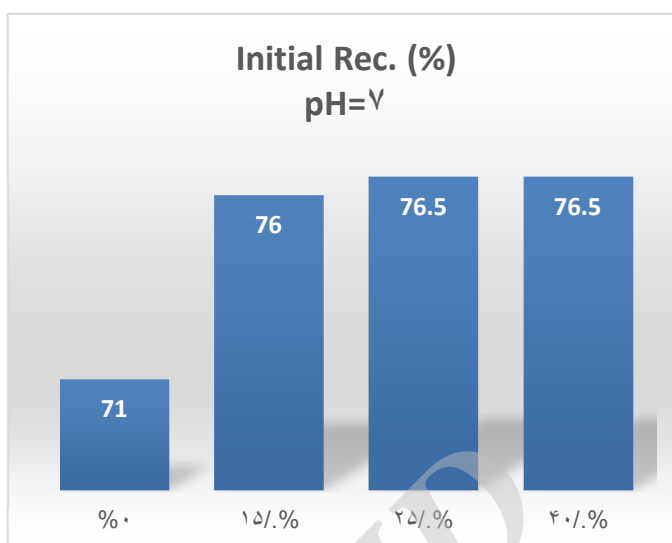
میزان درصد بازیافت‌های اولیه و ثانویه‌ای که در محیط شبیه‌سازی شده تست شدند، در جدول ۵-۱ قابل مشاهده است. نمودار بازیافت‌های اولیه و ثانویه نیز به ترتیب در شکل ۵-۲۰ و شکل ۵-۲۱ نشان داده شده است.

جدول ۵-۱: نتایج مربوط به بازیافت‌های اولیه و ثانویه

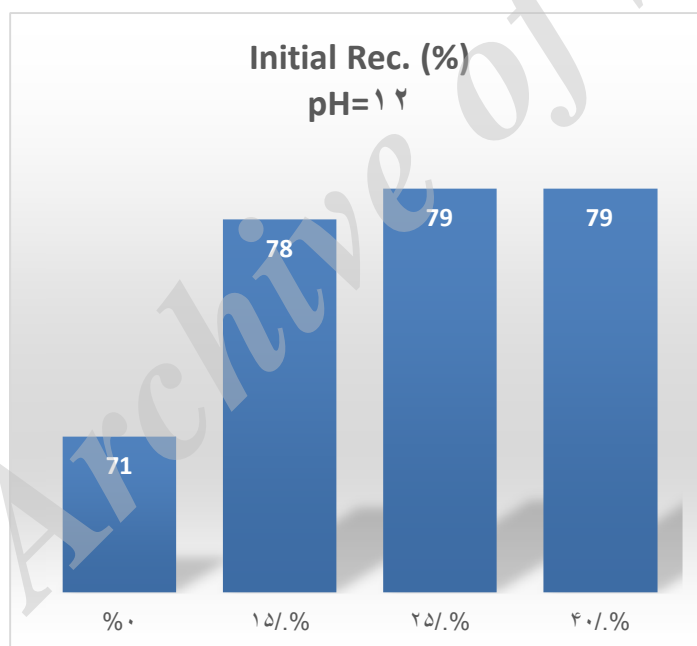
بازیافت ثانویه (%)	بازیافت اولیه (%)	شماره‌ی نمونه	
۲	۷۱	۱ (نفت خام + آب مقطر فاقد نانوذرات)	
۳/۵	۷۶/۴	pH=۳	۲- الف
۳/۵	۷۷/۰		۲- ب
۳/۵	۷۷/۱		۲- ج
۳/۰	۷۶/۰	pH=۷	۳- الف
۲/۵	۷۶/۵		۳- ب
۲/۵	۷۶/۵		۳- ج
۳/۵	۷۸	pH=۱۲	۴- الف
۴/۲	۷۹		۴- ب
۴/۰	۷۹		۴- ج



(الف)



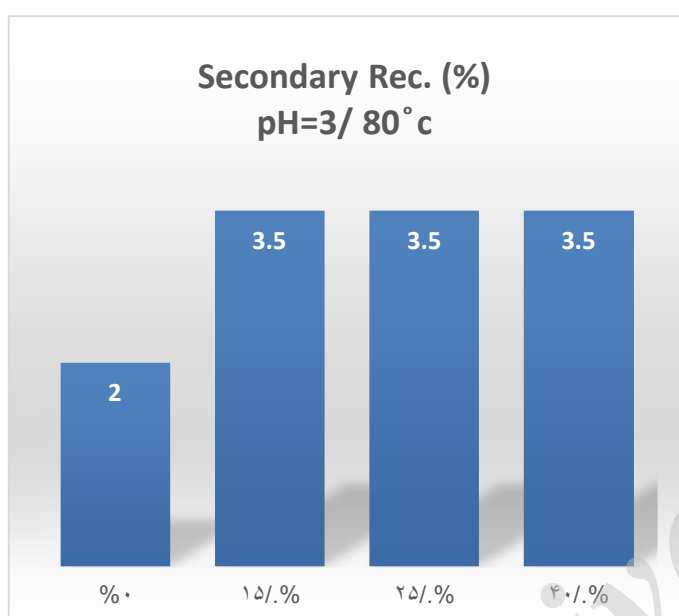
(ب)



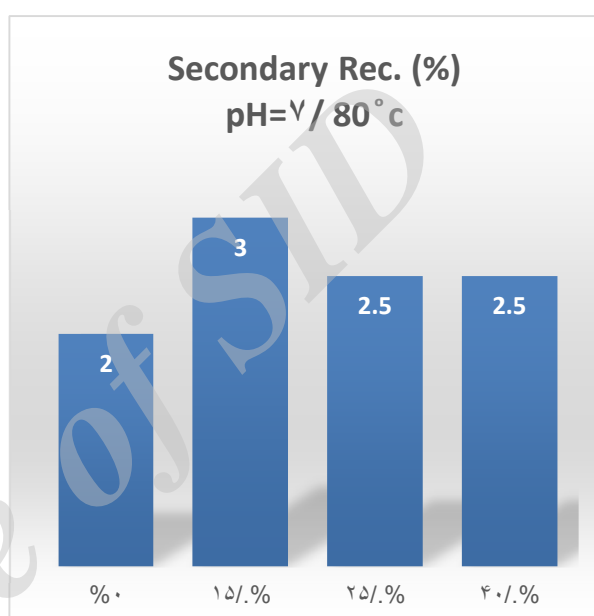
(ج)

شکل ۵-۲: درصد بازیافت اولیه ی نمونه ها در محیط شبیه سازی شده در دمای اتاق

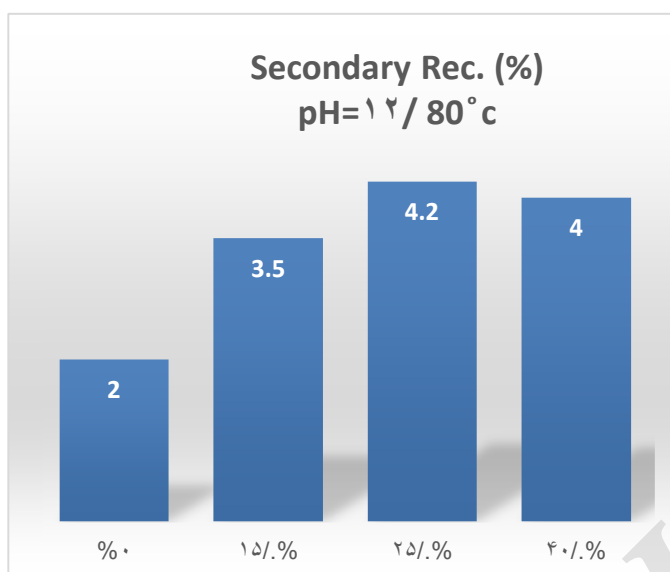
با توجه به شکل ۵-۲۰ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان بازیافت اولیه مربوط به نمونه‌ی با $\text{pH}=12$ در غلظت-های ۰/۲۵ و ۰/۴۰ درصد وزنی نانو ذرات می‌باشد و بعد از آن، نمونه‌های با $\text{pH}=7$ و $\text{pH}=3$ قرار دارند. با رجوع به شکل ۵-۱۷ و مقایسه‌ی نتایج حاصل از آن مشاهده می‌شود که دلیل اینکه نمونه‌ی با $\text{pH}=12$ بیشترین میزان بازیافت را در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر نشان می‌دهد، میزان گرانیوی پایینی است که این نمونه دارا می‌باشد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵-۲۱: درصد بازیافت ثانویه ی نمونه ها در محیط شبیه سازی شده در دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد

در شکل ۵-۲۱ مشاهده می شود که نمودارهای بازیافت ثانویه نیز روندی مشابه با نمودارهای بازیافت اولیه از خود نشان می دهند. مجدداً نمونه ی شماره ی ۴ (pH=۱۲) بیشترین میزان بازیافت ثانویه را دارا بوده و بهینه ترین غلظت برای این نوع مورفولوژی برابر با غلظت ۰/۲۵ درصد وزنی نانو ذرات است. نمونه های با pH=۷ و با pH=۳ قرار دارند. دلیل این رفتار مجدداً برمی گردد به تغییرات ویسکوزیته ی نمونه های مختلف که در شکل ۵-۱۷ نمایش داده است. همچنین باید به این نکته توجه شود که تست های بازیافت ثانویه تحت انتشار امواج میکروویو صورت گرفته است، بنابراین خاصیت انتقال حرارت نمونه ها نیز می تواند تأثیر بسزایی بر روی نتایج داشته باشد. با مراجعه به نتایج حاصل از انتقال حرارت مشاهده می شود که مقادیر بازیافت ثانویه با نتایج حاصل از انتقال حرارت کاملاً همخوانی داشته و نمونه ای که دارای بیشترین ضریب انتقال حرارت است، بیشترین میزان بازیافت را نیز دارا می باشد.

می توان گفت که تقریباً برای هر سه مورفولوژی مورد آزمایش، در هر دو نوع بازیافت های اولیه و ثانویه، بهینه ترین و مناسب ترین غلظت برابر با ۰/۲۵ درصد وزنی نانو ذرات می باشد.

۵-۹- نتیجه گیری

بطور خلاصه نتایج بدست آمده از این پژوهش در ذیل آورده شده است:

- ✓ سنتز نانوگاما آلومینا با مورفولوژی کروی با قطر بین ۸۰-۶۰ نانومتر در شرایط pH خنثی (حدود ۷).
- ✓ سنتز نانوگاما آلومینا با مورفولوژی میله ای با قطر بین ۱۰۰-۸۰ نانومتر و طول ۴۰۰-۲۵۰ نانومتر در شرایط pH اسیدی (حدود ۳).
- ✓ سنتز نانوگاما آلومینا با مورفولوژی صفحه ای با ضخامت ۵۰-۴۰ نانومتر در شرایط pH بازی (حدود ۱۲).
- ✓ نتایج طیف جذبی نشان داد گاف انرژی نانوگاما آلومینا با مورفولوژی مختلف در منطقه فرابنفش و حدود ۵ الکترون ولت می باشد.
- ✓ نتایج پتانسیل نانوسیال سنتز شده با نانوگاما آلومینا نشان داد نانوسیال با مورفولوژی میله ای دارای پایداری خوبی نسبت به مورفولوژی کروی و صفحه ای می باشد.
- ✓ بعد از آماده سازی نانوساختارهای مختلف گاما آلومینا تولید سیال پایدار از آنها به منظور استفاده در تست های انتقال حرارت و افزایش بازیابی نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است.
- ✓ با انجام تست های ویسکوزیته مشخص شد اضافه کردن نانو سیال پایه آبی حاوی نانوذرات گاما آلومینا می تواند ویسکوزیته نفت سنگین را پایین بیاورد. با توجه به نتایج تست ها مشخص شد نانوذره با pH=۱۲ با درصد غلظت وزنی ۲۵٪، بیشترین کاهش ویسکوزیته اتفاق می افتد.

- ✓ با اضافه کردن نانوسیال میزان بازیافت نفت ثانویه اندازه‌گیری شد که بیشترین بازیافت ثانویه نفت (۰.۴) مربوط به همان نمونه با ویسکوزیته پایین ($\text{pH}=12$ با درصد غلظت وزنی ۰.۲۵) می باشد. این موضوع بیانگر تأثیر مثبت گرمادهی توسط امواج مایکروویو بر انتقال حرارتی نانوذرات گاما آلومینا می باشد.
- ✓ تست های انتقال حرارت نانوسیال های تولید شده انجام شد که برای نمونه $\text{pH}=12$ با درصد غلظت وزنی ۰.۲۵، ضریب انتقال حرارتی از ۰.۵۷ به ۰.۹ افزایش یافت.
- ✓ با توجه به نتایج، استفاده از این مکانیزم تا ۴ درصد میزان بازیافت ثانویه نفت را افزایش می دهد.

مراجع

۱. W. H. Gitzen, "Alumina as a ceramic material," (۱۹۷۰).
۲. K. Wefers, and C. Misra, "Alcoa Technical Paper No. ۱۹," Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA (۱۹۸۷).
۳. B. V. Ramnath, C. Elanchezian, R. Annamalai, S. Aravind, T. S. A. Atreya, V. Vignesh, and C. Subramanian, "Aluminium metal matrix composites—a review," *Rev. Adv. Mater. Sci* ۳۸ (۲۰۱۴).
۴. P. Dernier, and J. Remeika, "Structural determinations of single-crystal K β -alumina and cobalt-doped K β -alumina," *Journal of Solid State Chemistry* ۱۷, ۲۴۵-۲۵۳ (۱۹۷۶).
۵. P. S. Santos, H. S. Santos, and S. Toledo, "Standard transition aluminas. Electron microscopy studies," *Materials Research* ۳, ۱۰۴-۱۱۴ (۲۰۰۰).
۶. V. Jayaram, and C. Levi, "The structure of δ -alumina evolved from the melt and the $\gamma \rightarrow \delta$ transformation," *Acta metallurgica* ۳۷, ۵۶۹-۵۷۸ (۱۹۸۹).
۷. W.-S. Jung, "Synthesis of aluminum nitride powder from δ -alumina nanopowders under a mixed gas flow of nitrogen and hydrogen," *Ceramics International* ۳۸, ۸۷۱-۸۷۴ (۲۰۱۲).
۸. K. MacKenzie, J. Temuujin, M. Smith, P. Angerer, and Y. Kameshima, "Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃," *Thermochimica acta* ۳۵۹, ۸۷-۹۴ (۲۰۰۰).
۹. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, A. Yasumori, and T. Tsukada, "Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite," *Journal of colloid and interface science* ۲۵۳, ۳۰۸-۳۱۴ (۲۰۰۲).
۱۰. K. M. Khalil, "Synthesis of short fibrous boehmite suitable for thermally stabilized transition aluminas formation," *Journal of Catalysis* ۱۷۸, ۱۹۸-۲۰۶ (۱۹۹۸).
۱۱. K. Okada, T. Nagashima, Y. Kameshima, and A. Yasumori, "Effect of crystallite size of boehmite on sinterability of alumina ceramics," *Ceramics international* ۲۹, ۵۳۳-۵۳۷ (۲۰۰۳).
۱۲. T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, and K. Okada, "Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina," *Journal of Materials Chemistry* ۹, ۵۴۹-۵۵۳ (۱۹۹۹).
۱۳. L. Zhang, B. Cheng, W. Shi, and E. T. Samulski, "In-situ electrochemical synthesis of ۱-dimensional alumina nanostructures," *Journal of Materials Chemistry* ۱۵, ۴۸۸۹-۴۸۹۳ (۲۰۰۵).

۱۴. Q. Qin, T. Kim, X. Duan, J. Lian, and W. Zheng, "Novel Synthesis Strategy of γ -AlOOH Nanotubes: Coupling Reaction via Ionic Liquid-Assisted Hydrothermal Route," *Crystal Growth & Design* ۱۶, ۶۱۳۹-۶۱۴۳ (۲۰۱۶).
۱۵. Z. Q. Yu, C. X. Wang, X. T. Gu, and C. Li, "Photoluminescent properties of boehmite whisker prepared by sol-gel process," *Journal of luminescence* ۱۰۶, ۱۵۳-۱۵۷ (۲۰۰۴).
۱۶. S. Liu, R. J. Wehmschulte, and C. M. Burba, "Synthesis of novel nanostructured γ -Al₂O₃ by pyrolysis of aluminiumoxyhydride-HAlO," *Journal of Materials Chemistry* ۱۳, ۳۱۰۷-۳۱۱۱ (۲۰۰۳).
۱۷. T. He, L. Xiang, W. Zhu, and S. Zhu, "H₂SO₄-assisted hydrothermal preparation of γ -AlOOH nanorods," *Materials Letters* ۶۲, ۲۹۳۹-۲۹۴۲ (۲۰۰۸).
۱۸. Y. Mathieu, B. Lebeau, and V. Valtchev, "Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions," *Langmuir* ۲۳, ۹۴۳۵-۹۴۴۲ (۲۰۰۷).
۱۹. Y. Li, J. Liu, and Z. Jia, "Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process," *Materials Letters* ۶۰, ۳۵۸۶-۳۵۹۰ (۲۰۰۶).
۲۰. Y. Chen, X. Ai, and C. Huang, "Bonding mechanism and performance of ceramic coatings by sol-gel process," *Chinese Science Bulletin* ۴۵, ۱۲۹۱-۱۲۹۶ (۲۰۰۰).
۲۱. X. Liu, Y. Wei, D. Jin, and W.-H. Shih, "Synthesis of mesoporous aluminum oxide with aluminum alkoxide and tartaric acid," *Materials Letters* ۴۲, ۱۴۳-۱۴۹ (۲۰۰۰).
۲۲. V. I. Okafor, and N. J. Coville, "Influence of water/alkoxide ratio on the properties of Ru/Al₂O₃ xerogel catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ۱۴۹, ۲۹۷-۳۰۴ (۱۹۹۹).
۲۳. M. Van Bruggen, M. Donker, H. Lekkerkerker, and T. Hughes, "Anomalous stability of aqueous boehmite dispersions induced by hydrolyzed aluminium poly-cations," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ۱۵۰, ۱۱۵-۱۲۸ (۱۹۹۹).
۲۴. W. Zeng, L. Gao, and J. Guo, "A new sol-gel route using inorganic salt for synthesizing Al₂O₃ nanopowders," *Nanostructured materials* ۱۰, ۵۴۳-۵۵۰ (۱۹۹۸).
۲۵. V. Palkar, "Sol-gel derived nanostructured γ -alumina porous spheres as an adsorbent in liquid chromatography," *Nanostructured materials* ۱۱, ۳۶۹-۳۷۴ (۱۹۹۹).
۲۶. C. Márquez-Alvarez, N. Žilková, J. Pérez-Pariente, and J. Čejka, "Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas," *Catalysis reviews* ۵۰, ۲۲۲-۲۸۶ (۲۰۰۸).

۲۷. D. S. Horn, and G. L. Messing, "Alumina monolith formation by flocculation of boehmite sols," *Journal of The American Ceramic Society* ۷۲, ۱۷۱۹-۱۷۲۱ (۱۹۸۹).
۲۸. W. N. Martens, R. L. Frost, J. Bartlett, and J. T. Kloprogge, "The ageing of alumina hydrolysates synthesized from sec-butoxyaluminium (III)," *Journal of Materials Chemistry* ۱۱, ۱۶۸۱-۱۶۸۶ (۲۰۰۱).
۲۹. H. K. Varma, T. V. Mani, A. D. Damodaran, K. G. Warriar, and U. Balachandran, "Characteristics of Alumina Powders Prepared by Spray-Drying of Boehmite Sol," *Journal of the American Ceramic Society* ۷۷, ۱۵۹۷-۱۶۰۰ (۱۹۹۴).
۳۰. F. Rainer, W. H. Lowdermilk, D. Milam, C. K. Carniglia, T. T. Hart, and T. L. Lichtenstein, "Materials for optical coatings in the ultraviolet," *Applied optics* ۲۴, ۴۹۶-۵۰۰ (۱۹۸۵).
۳۱. S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, and S. Ravaine, "Hybrid dissymmetrical colloidal particles," *Chemistry of Materials* ۱۷, ۳۳۳۸-۳۳۴۴ (۲۰۰۵).
۳۲. N. Dilsiz, and G. Akozali, "Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina microspheres," *Materials Science and Engineering: A* ۳۳۲, ۹۱-۹۶ (۲۰۰۲).
۳۳. P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Morphology and surface properties of boehmite (γ -AlOOH): A density functional theory study," *Journal of catalysis* ۲۰۱, ۲۳۶-۲۴۶ (۲۰۰۱).
۳۴. N. Yao, G. Xiong, Y. Zhang, M. He, and W. Yang, "Preparation of novel uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method," *Catalysis Today* ۶۸, ۹۷-۱۰۹ (۲۰۰۱).
۳۵. R. De Lange, J. Hekkink, K. Keizer, and A. Burggraaf, "Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques," *Journal of Membrane Science* ۹۹, ۵۷-۷۵ (۱۹۹۵).
۳۶. W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chemical Society Reviews* ۴۲, ۵۷۱۴-۵۷۴۳ (۲۰۱۳).
۳۷. Q. Yang, Z. Lu, J. Liu, X. Lei, Z. Chang, L. Luo, and X. Sun, "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts," *Progress in Natural Science: Materials International* ۲۳, ۳۵۱-۳۶۶ (۲۰۱۳).
۳۸. J. Li, Q. Wu, and J. Wu, "Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods," *Handbook of Nanoparticles*, ۲۹۵-۳۲۸ (۲۰۱۶).

۳۹. T. Bell, J. M. González-Carballo, R. Tooze, and L. Torrente-Murciano, "Single-step synthesis of nanostructured γ -alumina with solvent reusability to maximise yield and morphological purity," *Journal of Materials Chemistry A* ۳, ۶۱۹۶-۶۲۰۱ (۲۰۱۵).
۴۰. Y. Deng, Q. Yang, G. Lu, and W. Hu, "Synthesis of γ -Al₂O₃ nanowires through a boehmite precursor route," *Ceramics International* ۳۶, ۱۷۷۳-۱۷۷۷ (۲۰۱۰).
۴۱. Y. Zhang, R. Li, X. Zhou, M. Cai, and X. Sun, "Selective growth of α -Al₂O₃ nanowires and nanobelts," *Journal of Nanomaterials* ۲۰۰۸, ۲۰ (۲۰۰۸).
۴۲. J. Song, X. Wang, X. Wang, E. Riedo, and Z. L. Wang, "Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides," *The Journal of Physical Chemistry B* ۱۰۹, ۹۸۶۹-۹۸۷۲ (۲۰۰۵).
۴۳. C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, and L. Zhang, "Zinc oxide nanostructures: morphology derivation and evolution," *The Journal of Physical Chemistry B* ۱۰۹, ۱۹۷۵۸-۱۹۷۶۵ (۲۰۰۵).
۴۴. C. Lu, J. Lv, L. Xu, X. Guo, W. Hou, Y. Hu, and H. Huang, "Crystalline nanotubes of γ -AlOOH and γ -Al₂O₃: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance," *Nanotechnology* ۲۰, ۲۱۵۶۰۴ (۲۰۰۹).
۴۵. X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee, and L. A. Archer, "Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity," *Advanced Materials* ۱۸, ۲۳۲۵-۲۳۲۹ (۲۰۰۶).
۴۶. Y. Ellahioui, S. Prashar, and S. Gómez-Ruiz, "A Short Overview on the Biomedical Applications of Silica, Alumina and Calcium Phosphate-based Nanostructured Materials," *Current Medicinal Chemistry* ۲۳, ۴۴۵۰-۴۴۶۷ (۲۰۱۶).
۴۷. M. O. Onyekonwu, and N. A. Ogolo, "Investigating the use of nanoparticles in enhancing oil recovery," in *Nigeria Annual international conference and exhibition* (Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۰).
۴۸. خ. سارا, ع. مهشاد, ر. علی, ر. علیمراد, ا. مهشید, "بررسی پایداري امولسیون های تهیه شده از هیبرید آلومینا-نانولوله های کربنی چند دیواره در دماهای متفاوت جهت ازدیاد برداشت مخازن نفتی."
۴۹. O. Torsater, S. Li, and L. Hendraningrat, "Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: an experimental investigation," in *SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition* (Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۳).
۵۰. Y. Hamed Shokrlu, and T. Babadagli, "Effects of nano-sized metals on viscosity reduction of heavy oil/bitumen during thermal applications," in *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference* (Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۰).

۵۱. J. Greff, and T. Babadagli, "Catalytic effects of nano-size metal ions in breaking asphaltene molecules during thermal recovery of heavy-oil," in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*(Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۱).
۵۲. A. Maghouli, and P. Pourafshary, "Improvement in The Performance of Unconventional Thermal EOR Methods by Application of Nano Particles for Enhancement of Water Thermal Properties," in *SPE International Heavy Oil Conference and Exhibition*(Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۴).
۵۳. O. A. Alomair, K. M. Matar, and Y. H. Alsaeed, "Nanofluids application for heavy oil recovery," in *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*(Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۴).
۵۴. S. Khosravani, M. Alaei, A. Rashidi, A. Ramazani, and M. Ershadi, "O/W emulsions stabilized with γ -alumina nanostructures for chemical enhanced oil recovery," *Materials Research Bulletin* ۴۸, ۲۱۸۶-۲۱۹۰ (۲۰۱۳).
۵۵. M. Seid Mohammadi, J. Moghadasi, and S. Naseri, "An experimental investigation of wettability alteration in carbonate reservoir using γ -Al₂O₃ nanoparticles," *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology* ۳, ۱۸-۲۶ (۲۰۱۴).
۵۶. S. Kiani, M. Mansouri Zadeh, S. Khodabakhshi, A. Rashidi, and J. Moghadasi, "Newly prepared Nano gamma alumina and its application in enhanced oil recovery: an approach to low-salinity waterflooding," *Energy & Fuels* ۳۰, ۳۷۹۱-۳۷۹۷ (۲۰۱۶).
۵۷. A. Khezrnejad, L. James, and T. Johansen, "NANOFLUID ENHANCED OIL RECOVERY–MOBILITY RATIO, SURFACE CHEMISTRY, OR BOTH?," in *International Symposium of the Society of Core Analysts, St. John's Newfoundland and Labrador, Canada*(۲۰۱۵), pp. ۱۶-۲۱.
۵۸. J.-R. Wen, and C.-Y. Mou, "Morphology-controllable templated synthesis of three-dimensionally structured graphenic materials," *Carbon* ۱۱۱, ۴۷۶-۴۸۵ (۲۰۱۷).
۵۹. K. Jha, and A. Chakma, "Heavy-oil recovery from thin pay zones by electromagnetic heating," *Energy Sources* ۲۱, ۶۳-۷۳ (۱۹۹۹).
۶۰. B. Hasçakır, Ç. Acar, B. Demiral, S. Akın, H. Karaca, and Ö. Kartal, "Heavy Oil Recovery from Thin Pay Zones by Microwave Heating," in *۱۶th International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey*(۲۰۰۷).
۶۱. C. Ovalles, A. Fonseca, A. Lara, V. Alvarado, K. Urrecheaga, A. Ranson, and H. Mendoza, "Opportunities of downhole dielectric heating in venezuela: three case studies involving medium, heavy and extra-heavy crude oil reservoirs," in *SPE International Thermal Operations and Heavy*

Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference(Society of Petroleum Engineers, ۲۰۰۲).

۶۲. C. Hammond, and C. Hammond, *Basics of crystallography and diffraction* (Oxford, ۲۰۰۱).

۶۳. J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists* (Springer Science & Business Media, ۲۰۱۲).

۶۴. G. R. Rao, and H. R. Sahu, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method," *Journal of Chemical Sciences* ۱۱۳, ۶۵۱-۶۵۸ (۲۰۰۱).

۶۵. W. Goldberg, "Dynamic light scattering," *American Journal of Physics* ۶۷, ۱۱۵۲-۱۱۶۰ (۱۹۹۹).

۶۶. H. G. Merkus, *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality* (Springer Science & Business Media, ۲۰۰۹).

۶۷. J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids* (Academic press, ۲۰۰۵).

۶۸. S. Ayatollahi, and M. M. Zerafat, "Nanotechnology-assisted EOR techniques: New solutions to old challenges," in *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*(Society of Petroleum Engineers, ۲۰۱۲).