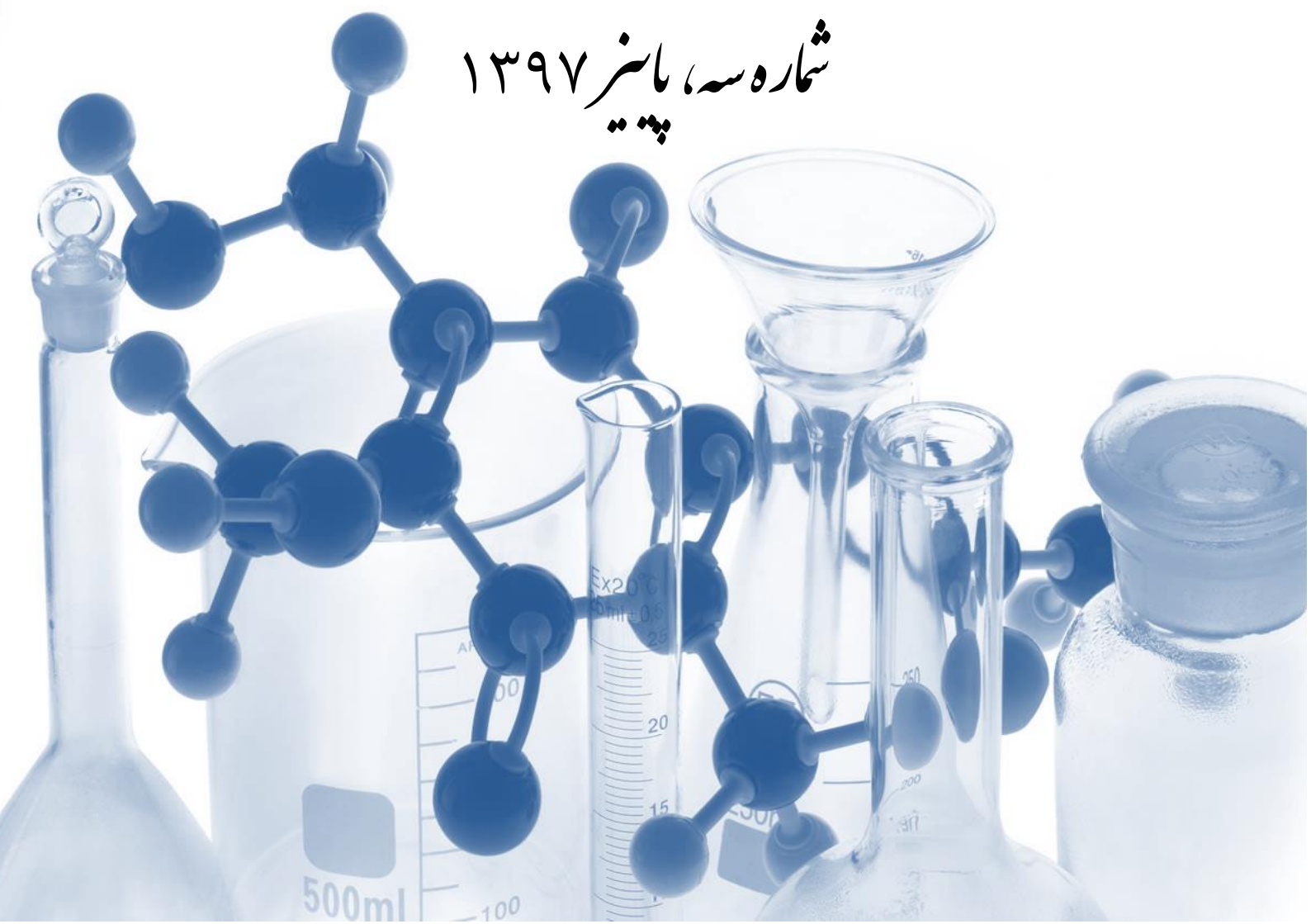




برونداد تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

شماره سه، پیاپی ۱۳۹۷



بروندادهای تخصصی

گروه پژوهشی شیمی و فرایند

صاحب امتیاز: پژوهشگاه نیرو

مدیر مسئول: مهندس سید احمد احمدی

سر دبیر: دکتر زینب نوروزی تیسه

مدیر اجرایی: دکتر زینب نوروزی تیسه

گرافیکست و صفحه آرا: دکتر زینب نوروزی تیسه

ویراستار: مهندس سید احمد احمدی

عکس روی جلد: دکتر امیرحسین خلیلی

➤ همکاران این شماره:

همکاران گروه: مهندس سید احمد احمدی ،

مهندس فرزاد برهان آزاد، دکتر امیرحسین خلیلی

گرکانی، دکتر افسانه سادات لاریمی، مهندس

نفیسه نامجو، دکتر زینب نوروزی تیسه

همکاران معاونت پژوهشی: دکتر مسعود

حسینی، نوشین فرودی

➤ ناشر:

نشانی الکترونیکی: chem@nri.ac.ir

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای پونک باختری،

پژوهشگاه نیرو، گروه شیمی و فرایند

تلفن: ۰۲۱-۸۸۳۶۱۶۰۴

دورنگار: ۰۲۱-۸۸۰۷۸۲۹۶

اعضای هیأت تحریریه:

مهندس فرزاد برهان آزاد، دکتر امیرحسین خلیلی

گرکانی، مهندس حسین قاسمی نژاد، دکتر افسانه

سادات لاریمی، مهندس نفیسه نامجو، دکتر زینب

نوروزی تیسه

اعضای هیأت داوران:

مهندس سید احمد احمدی ، دکتر امیرحسین خلیلی

گرکانی، دکتر افسانه سادات لاریمی، دکتر زینب

نوروزی تیسه

اهداف و رویکرد:

«بروندادهای تخصصی گروه پژوهشی شیمی و

فرایند» با هدف فراهم آوردن بستری مناسب برای

تبادل اطلاعات و انتشار مطالب مرتبط با مواد و

فرایندهای شیمیایی مورد استفاده در بخش‌های

مختلف صنعت برق به صورت داخلی منتشر می

شود.

این مجموعه از هرگونه پیشنهاد یا انتقاد برای

هرچه بهتر شدن مطالب استقبال می‌کند و استفاده

از مطالب آن با ذکر منبع بلامانع است.

مسئولیت مطالب، مقالات و پژوهش‌های درج

شده بر عهده نویسندگان است.

فهرست مطالب

• سخن سردبیر	۴
• دسته‌بندی روش‌های استفاده از دی‌اکسیدکربن و اولویت‌بندی صنایع دارای قابلیت بازیافت CO ₂ در ایران	۵
• روش‌های تولید هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک	۲۵
• بررسی عملکرد نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده سطحی با ترکیبات آلی به منظور حذف فلزات سنگین از پساب نیروگاه	۴۰
• معرفی آزمایشگاه آب و بخارگروه پژوهشی شیمی و فرایند	۵۰

سخن سردبیر

سپاس خدایی را که اول و آخر وجود است، بی آنکه اولی بر او پیشی بگیرد یا آخری پس از او باشد؛ امروزه، تحقیق و پژوهش و دستیابی به علوم و فناوری های نوین از ارکان پیشرفت و توسعه صنعتی و اقتصادی است. بنابراین انتشار این دستاوردها نقش موثری در پیشبرد اهداف تکنولوژی خواهد داشت. نشریه حاضر سومین برونداد تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرایند است که با تلاش پژوهشگران گروه تهیه و گردآوری شده است. توسعه دانش فنی ساخت مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده در صنعت برق، توسعه روش های بهره برداری از نیروگاه ها، افزایش راندمان حرارتی و توسعه دانش فنی مانیتورینگ تجهیزات صنعت برق با استفاده از روش های شیمیایی از مهم ترین اهداف این گروه است. محورهای تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرایند عبارتند از:

- ❖ سامانه های ذخیره سازی انرژی
- ❖ فرایندهای غشایی، تبادل یونی و فیلترها در صنعت آب و برق
- ❖ ارزیابی وضعیت تجهیزات از طریق فرایندها و آنالیزهای شیمیایی
- ❖ روانکارهای صنعتی و عایق های الکتریکی، آنالیز و افزودنی ها
- ❖ تصفیه آب و کنترل شیمیایی در سیکل های حرارتی و خنک کن نیروگاهی
- ❖ کاتالیست ها و فتوکاتالیست ها و جاذب های صنعت آب و برق
- ❖ سوخت و احتراق
- ❖ فرایندهای شیمیایی
- ❖ رنگ ها و پوشش های آلی (سنتز، آنالیز و مشخصه یابی)
- ❖ الکتروشیمی
- ❖ ارگانیک الکترونیک ها
- ❖ نانوشیمی
- ❖ سنتز، آنالیز، شناسایی و جداسازی مواد شیمیایی و پلیمرها

در این راستا، ایجاد ارتباط موثر با دانشگاه ها و مراکز صنعتی، مدیریت دانش، پژوهش و شناسایی فناوری های نوین و تهیه و تدوین سندهای راهبردی و نقشه راه از مهم ترین وظایف این گروه پژوهشی است. امید است با همکاری اعضای محترم هیات تحریریه، هیات داوران و پژوهشگران این حوزه انتشار برونداد تخصصی گروه شیمی در قالب فصلنامه ادامه یابد و بدین ترتیب گامی موثر در ارتقا سطح دانش و پژوهش برداشته شود. در این مجال از کلیه همکاران گرامی، خوانندگان ارجمند و صاحب نظران اندیشمند تقاضا می شود با راهنمایی مشفقانه خویش ما را در ادامه مسیر یاری فرمایند.

زینب نوروزی تیسه

گروه پژوهشی شیمی و فرایند

دسته‌بندی روش‌های استفاده از دی‌اکسید کربن و اولویت‌بندی صنایع دارای قابلیت بازیافت CO₂ در ایران

امیرحسین خلیلی گرکانی^۱، فرزاد برهان آزاد^۲، حسین قاسمی‌نژاد^۳

چکیده:

مالیات کربن و اجبار دولت‌ها برای کاهش میزان دی‌اکسید کربن و سودمندی فناوری CO₂U^{*} باعث شده که محققان نظر خود را بیشتر به سمت این فناوری معطوف کنند. CO₂U از چشم انداز پیچیده و متنوعی برخوردار است. این فرایندها شامل مجموعه‌ای گسترده از برنامه‌های کاربردی (مانند اضافه کردن CO₂ به گلخانه‌ها، تبدیل به سوخت‌های مایع)، فن‌آوری‌ها (مانند تبدیل الکتروشیمیایی با استفاده از سلول‌های سوختی، کاتالیست حرارتی) و غیره می‌باشد. از آنجا که زمینه مطالعات نسبتاً تازه و نابالغ است، تنها بخش محدودی از نتایج تجزیه و تحلیل موجود در مورد بازارهای قابل دستیابی برای محصولات، مزایای اقلیمی و آب و هوا، سایر مزایای اقتصادی و یا میزان حجم CO₂ قابل استفاده در دسترس است. در این تحقیق علاوه بر دسته‌بندی برخی روش‌های مناسب استفاده از دی‌اکسید کربن، برخی صنایع موجود در ایران که می‌توان CO₂ آن‌ها را بازیافت کرده و با روش‌های حمل و نقل صحیح به محل مصرف منتقل کرد بررسی شده‌اند. به نظر می‌رسد که پتانسیل و فرصت کافی برای گسترش تعهد منابع به CO₂U وجود دارد. به همین دلیل، مهم است که به طور مداوم این نقشه راه بررسی و به روز رسانی شود.

واژگان کلیدی: دی‌اکسید کربن؛ انرژی تجدید پذیر؛ CO₂U؛ نیروگاه‌های بزرگ ایران

^۱ عضو هیئت علمی گروه پژوهشی شیمی و فرایند پژوهشگاه نیرو Akhalilii@nri.ac.ir

^۲ کارشناس پژوهشی گروه شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو fborhanazad@nri.ac.ir

^۳ کارشناس پروژه‌ای گروه شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو hghaseminejad@nri.ac.ir

* Carbon Dioxide Utilization

مقدمه:

استفاده از CO_2 برای بهبود بازیافت نفت EOR^۱ یکی از مهمترین موارد کاربرد دی اکسید کربن می باشد. در این تکنولوژی نظامی برای قوانین CO_2 -EOR وجود دارد و این تکنولوژی تا حدودی به بلوغ خود رسیده است. طبق مطالعات انجام شده می توان گفت امروزه بالغ بر ۱۷ میلیون تن CO_2 در سال جهت بهبود بازیافت نفت مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۲]. همانطور که برنامه ریزی برای استفاده در کاربردی بجز EOR برای تبدیل CO_2 بسیار متنوع می باشد، تکنولوژی های مورد استفاده نیز از تنوع زیادی برخوردار هستند. علاوه بر این بسیاری از فن آوری های تبدیل CO_2 به سرعت در حال توسعه و به روز رسانی هستند. لذا بسیاری از گزینه ها و راه هایی که امروزه از لحاظ فنی، تجاری و اقتصادی با محدودیت مواجه است ممکن است در آینده قابل قبول شوند [۲]. برخی از مواردی که کاربرد CO_2 در تولید آنها تا حدودی مورد بررسی قرار گرفته اند عبارتند از:

- مواد معدنی
 - سیمان و بتن سازی
 - سوخت
 - مواد شیمیایی
 - پلیمر ها و الیاف کربن
- هر کدام از این محصولات دارای قیمت های متفاوت، حجم بازار مصرفی و عملکرد ویژه ای هستند، به روش های مختلفی مورد استفاده قرار می گیرند، دارای طول عمر متفاوت هستند، به طور متفاوتی بازیافت

^۱ Enhance oil recovery

می‌شوند و ارزیابی اثرات آن‌ها بر انتشار متفاوت می‌باشد. بسیاری از برنامه‌های کاربردی دارای شرایط خاصی برای تولید محصولات بوده و بر اساس منطقه و شرایط باید حجم تولید هر محصول سنجیده شود.



شکل ۱- روش‌های تبدیل CO_2 به مواد ارزشمند ثانویه [۱].

بر اساس روش‌های گفته شده در قبل، رشد سریع در فناوری CO_2U ناشی از تلاش در جهت حمایت از سرمایه‌گذاری در تحقیق و توسعه و همچنین استقرار این فناوری‌ها در بازارهای جهانی می‌باشد. در نشست جهانی پاریس، برخی دولت‌ها بر این وظیفه تاکید کرده‌اند که تمامی کشورها موظف به کاهش میزان انتشار دی اکسید کربن هستند تا بتوانند هرچه سریعتر جلوی پیامدهای ناشی از تغییرات اقلیمی و گرمایش زمین را بگیرند. با وجود مطالعات و تحقیقات انجام شده تا حال، هنوز چالش‌های متعددی برای تعیین قطعیت و ضرورت اجرای فناوری وجود دارد که از آن‌ها می‌توان به شرح ذیل نام برد [۱].

هزینه ها

حتی برای گونه‌های محدود مانند تبدیل CO_2 به کانی‌های معدنی، بین هزینه‌های جاری و هزینه‌های اولیه عدم تعادل دیده می‌شود و این عدم یکنواختی و همچنین محرمانه بودن اطلاعات بین شرکت‌های فعال، مشکلاتی برای محاسبه دقیق هزینه‌ها ایجاد کرده است [۲].

پتانسیل بازار

پتانسیل بازارهای مختلف برای تکنولوژی‌های خاص CO_2U به طور گسترده‌ای متفاوت است. علاوه بر این در یک بازار معین هیچ نشانه و معنایی از رقابت وجود ندارد در حالی که عواملی دیگر مانند استانداردها و عملکرد هر تکنولوژی اثر بیشتری بر رقابت بازار دارند.

منافع زیست محیطی

حجم بازار و میزان پتانسیل هر کدام از فناوری‌ها بر میزان اثر گذاری فناوری‌های CO_2U تاثیر دارد. برای مثال اینکه برای تولید یک تن پلاستیک به چه اندازه دی اکسید کربن نیاز است و چقدر می‌تواند کاهنده CO_2 باشد. منبع انتشار دی اکسید کربن و انرژی مورد نیاز برای تبدیل و بسیاری عوامل دیگر می‌تواند میزان اهمیت این فناوری‌ها را برای جلوگیری از اثرات مخرب و تغییرات اقلیمی نشان دهد [۲].

سیاست گذاری ها

بسیاری از کشورها، ایالت‌ها، شهرها و حتی شرکت‌ها در حال بررسی تغییرات در سیاست گذاری‌های فناوری CO_2U هستند. اعتبار مالیات کربن، مقررات ارائه گزارش‌ها، دستورالعمل‌هایی مانند استانداردها و عملکردها می‌تواند تاثیرات مثبت یا منفی بر پیشرفت و انگیزه سهام‌داران بگذارد.

سیمان و کربنات

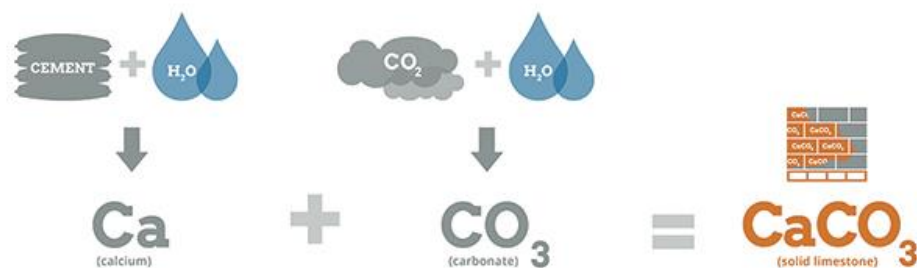
بهترین روش از نظر سرعت عمل و برای استفاده از CO_2U را می توان استفاده در سیمان و مواد دارای کربنات پیش بینی کرد. به دلیل حجم بالای استفاده از این مواد در صنایع و ساختمان سازی، پایداری این مواد و نوع مطلوب دسترسی به فرمولاسیون آن، می توان این نحوه کاربرد دی اکسید کربن را یکی از بهترین روش ها دانست. اما سیاست گذاری ها و مطالعات چگونه باید حمایت بیشتری از توسعه و گسترش این فناوری داشته باشند؟

در سال ۲۰۱۶ در حدود ۳۰ میلیارد تن بتن تولید و مصرف شده که بر اساس آمار جهانی حدود ۴ میلیارد تن از آن سیمان بوده است. آینده نگری ها و مطالعات نشان می دهند که میزان نیاز بتن تا سال ۲۰۳۰ به حدود ۳۵ تا ۵۰ میلیارد تن خواهد رسید. در سیستم های استفاده مستقیم از CO_2 ، مقدار مصرف دی اکسید کربن در سیمان پرتلند سستی بین ۱۵٪ تا ۲۴ درصد متفاوت بوده و ۰۲٪ تا ۳ درصد از وزن بتن را تشکیل می دهد. در نتیجه اعمال سیستم های بهره برداری مستقیم از دی اکسید کربن در تمام بتن های تولید شده در سال ۲۰۱۶، تقاضای بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ میلیون تن CO_2 در کل جهان ایجاد خواهد شد و در سال ۲۰۳۰ به میزان ۱۲۰۰ میلیون تن کربن خواهد رسید. در صورتی که بخشی از آن ها را CO_2 تشکیل دهد، این توده های بتنی می توانند میلیون ها تن از CO_2 را مصرف کنند. این حجم بزرگ از بازار بتن و توده های تشکیل دهنده کربنات، می تواند هدفی بزرگ و مهم برای CO_2U به وجود بیاورد. این برنامه دارای دو مزیت مهم استفاده از CO_2 می باشد که می توان از آن ها به صورت زیر نام برد [۱]:

۱. CO_2 یک مولکول بسیار کم انرژی است، به این معنی که تبدیل آن به بیشتر مولکول های دیگر (مانند سوخت های مایع) نیاز به اضافه کردن مقدار قابل توجه انرژی دارد. با این حال شکلی از کربن که باعث ایجاد سیمان و توده های کربنات می شود نیازمند انرژی کمتری است. اگر شرایط به درستی تنظیم شود، CO_2

می تواند بدون نیاز به انرژی خارجی طی واکنش شیمیایی به کربنات تبدیل شود. در حجم بالا و تولید بیشتر مواد بسیار اهمیت دارد که میزان انرژی مورد نیاز چقدر باشد تا بتوان حدود هزینه های مورد نیاز را تخمین زد.

۲. ویژگی دوم ظاهراً بی اهمیت است ولی در واقع بسیار مهم و کارآمد می باشد. CO_2 دارای وزن زیادی بوده و این موضوع در هدف ساخت بتن که یکی از اجزای اصلی ساخت و ساز را تشکیل می دهد بسیار ارزشمند است.



شکل ۲- فرایند استفاده از دی اکسید کربن در بهبود بتن [۱]

خصوصیات ذکر شده منجر به استفاده چندگانه از CO_2 به عنوان بخش مهمی از مواد مورد استفاده در ساختمان ها مانند سیمان و کربنات (جزء پر کننده در بتن) می باشد. برای تولید در هر دو روش، سیمان و کربنات، نیازمند تعادل با کاتیون های با دو بار مثبت مانند کلسیم و منیزیم هستند. هر دو محصول نیز به طور طبیعی در طبیعت وجود دارند. کربنات کلسیم که همان سنگ آهک یا سنگ مرمر است و کربنات منیزیم که کمتر رایج است نیز همان مگنیزیت بوده که در مقایسه با خواص سنگ آهک می توان در بسیاری جاها استفاده شود. یکی از چالش های مهم در تولید کربنات و سیمان، وجود بالانس بین یون CO_3^{2-} با کاتیون هایی با دو بار مثبت است. زیرا یون ها به شدت متمایل به کاتیون هایی با دو بار مثبت بوده و این کاتیون ها کمتر در

دسترس هستند. بزرگترین منبع کم هزینه و قابل توجه برای بدست آوردن کلسیم دو بار مثبت را می توان سنگ آهک نام برد ولیکن طی انجام این فرآیند میزان چشمگیری CO_2 منتشر می شود که با اهداف زیست محیطی ما سازگار نیست. کاتیون هایی مانند Na^+ ، K^+ نیز می توانند در تعادل با یون مورد نظر باشند و از نظر هزینه و میزان انتشار نیز مطلوب به نظر می رسند اما استفاده از آنها محصولات جامد در آب (به صورت محلول) را به همراه دارد که از نظر تجاری و اقتصادی در مصالح ساختمانی محدود می باشند. به عنوان یکی از منابع جایگزین برای منیزیم و کلسیم را می توان از حجم عظیم آب دریا نام برد که زمینه تحقیقاتی با ارزشی را ارمغان می آورد [۱] [۳].

توصیه ها و نتیجه گیری استفاده در صنعت سیمان

سیمان و ترکیبات پودری دارای پتانسیل بزرگی در بازار استفاده از CO_2 هستند، اما این پتانسیل در حقیقت به فرصت های کوچکتر تقسیم می شود که نیاز به طی مسیرهای جداگانه ای برای رسیدن به موفقیت کامل دارند. به نظر می رسد که تولید ترکیبات پودری خود نیازمند یک انگیزه اقتصادی هستند تا بیشتر مورد استفاده قرار بگیرند و در فناوری CO_2U از آنها نیز استفاده شود. روش هایی که به کمک آنها می توان CO_2 را به محصولات صنعتی و دانه های قابل استفاده در ساخت و ساز تبدیل کرد همواره پابرجا هستند و هزینه های آنها نیز از هزینه های تولید سایر دانه های سنگی بیشتر می باشد. کاهش هزینه های دفع ضایعات صنایع تولید فلزات نیز یکی از موارد توجه کننده این فناوری است ولیکن شاید در برخی موارد مغایرت هایی را در خط تولید این فلزات مانند آهن و آلومینیوم به وجود بیاورد زیرا در این صنایع محصول اصلی فلزات هستند و باید در مسیر کاهش این مشکلات نیز مطالعاتی صورت پذیرد. جایگزینی سیمان و بتن با استفاده از CO_2 و همچنین کاهش میزان انتشار دی اکسید کربن از موارد مطلوب این فناوری می باشد که ارزیابی میزان کاهش کربن و ارزیابی اقتصادی و توجه پذیر بودن آن بسیار اهمیت دارد. یکی دیگر از موارد حائز اهمیت در این

فناوری، استاندارد بودن محصولات تولید شده و مطابقت با استانداردهای جهانی می باشد که دولت ها موظف هستند این مورد مهم را حتما بررسی نمایند و برای نظارت بهتر بر این موضوع، ایجاد رقابت بین شرکت ها می تواند راه حل بسیار خوبی باشد [۱] [۴].

کالاهای شیمیایی

هر ساله بیش از ۳۵۰ میلیون تن مواد شیمیایی آلی - به شکل حلال ها، لاستیک مصنوعی، فیبر، پلاستیک و دیگر محصولات از سوخت های فسیلی تولید می شود. این محصولات در حدود ۲ میلیارد تن از انتشارات CO₂ را به صورت مستقیم و غیر مستقیم با خود به همراه دارند. جایگزینی حتی کسر کوچکی از محصولات تولید شده با CO₂ در این جریان تولید محصولات آلی نیز می تواند فرصتی برای اجرای فناوری CO₂U باشد تا بتواند اهمیت اجرای این فناوری را به دنیا ارائه دهد. هرچند امروزه تبدیل CO₂ به برخی مواد شیمیایی دیگر مانند اتیلن، پروپیلن، متانول، بوتیدین و پلی وینیل کلراید در مقیاس های کم اجرا شده است. از آنجا که این محصولات دارای سود کمتری هستند پس معمولا آن ها را در زنجیره پالایش نفت که معمول تر بوده تولید می کنند. بسیاری از محصولات شیمیایی تولید شده بر پایه دی اکسید کربن وجود دارند که بخشی از آن ها با عبور گاز سنتز تولید می شوند. تولید مواد شیمیایی بر پایه دی اکسید کربن یکی از موارد بسیار مهم فناوری CO₂U می باشد که در نقشه راه چند سال آینده مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل اینکه طیف وسیعی از مواد شیمیایی را می توان به وسیله CO₂ تولید کرد، ارزیابی این فناوری از اهمیت بالایی برخوردار می باشد [۱ و ۳]. مسیرهای متعدد تکنولوژیکی برای تبدیل CO₂ وجود دارد. مسیرهای تبدیل را می توان به چهار دسته گسترده تقسیم کرد:

■ ترموکاتالیستی: جایی که انرژی در قالب حرارت (و فشار) ارائه می‌شود و واکنش توسط یک کاتالیست تسهیل داده می‌شود.

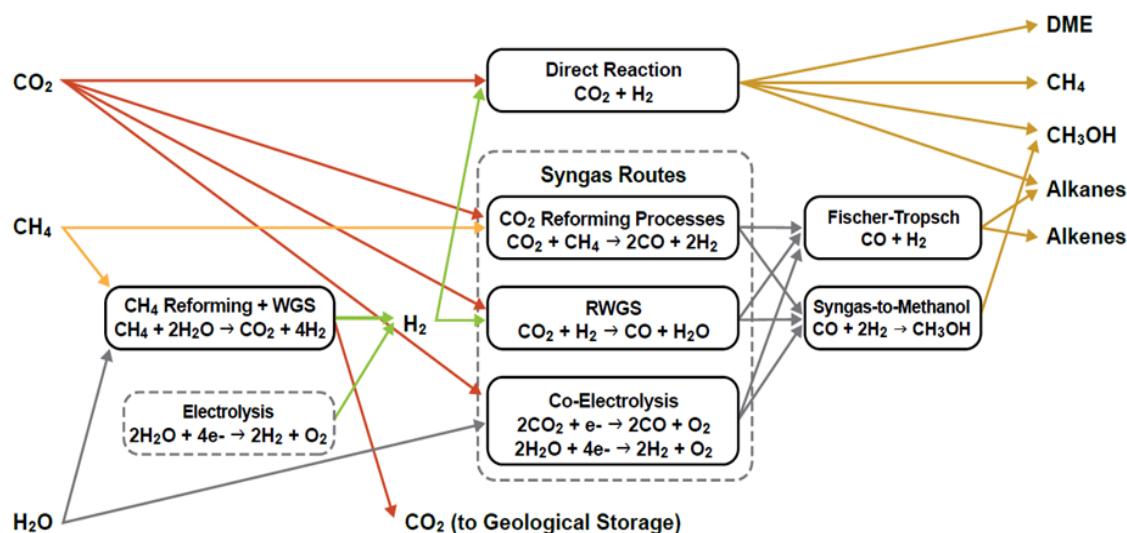
■ الکتروشیمیایی: جایی که انرژی در قالب الکترون فراهم می‌شود و محصولات در یک سلول الکتروشیمیایی تولید می‌شوند؛

■ بیوشیمیایی: جایی که موجودات زنده یا اجزای آن (مانند آنزیم‌ها) CO_2 را به محصولات کاهش می‌دهند؛

■ فوتوشیمیایی: جایی که انرژی خورشیدی به طور مستقیم حرارت را فراهم می‌کند، یا از طریق مواد واسطه، انرژی الکتریکی و ... انرژی مورد نیاز برای واکنش را فراهم می‌کند.

■ روش‌های ترکیبی: جایی که مسیرها ترکیب می‌شوند (مثلاً الکترولیز همراه با سنتز فیشر-تروپش، سلول‌های

الکترولیتی میکروبی، تبدیل حرارت خورشیدی)



شکل ۳- تبدیل CO_2 به مواد شیمیایی دارای ارزش افزوده [۱]

اسید فرمیک

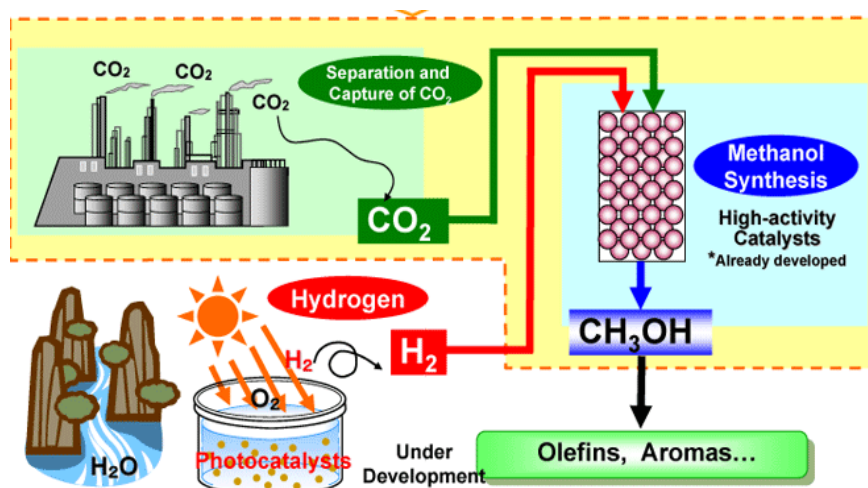
در حال حاضر، اسید فرمیک به عنوان یک واسطه شیمیایی در چسب‌ها، مواد نگهدارنده، دی متیل فرمامید (DMF)، و سایر محصولات استفاده می‌شود. از آنجایی که این فرآیند نسبت به تولید متانول واکنش بیشتری دارد، اسید فرمیک به عنوان یک ماده شیمیایی مناسب تر برای تبدیل CO_2 به مواد دارای ارزش افزوده است. پژوهش در فرآیند کاهش CO_2 به اسید فرمیک (CH_2OH) هنوز در مراحل اولیه است. اسید فرمیک به عنوان یک منبع سوخت برای سلول‌های سوختی پیشنهاد شده است [۵].

گاز سنتز

تولید گاز سنتز از CO_2 دارای پتانسیل قابل توجهی است؛ زیرا می‌تواند به عنوان یک واسطه در تولید بسیاری از مواد شیمیایی استفاده شود. بسیاری از توسعه دهندگان در حال بررسی تبدیل CO_2 به syngas هستند. با این حال، تلاش‌ها باید تا سال ۲۰۳۰ برای رقابت با روش‌های تولید رقابت کنند [۶].

سوخت مایع

سوخت‌های مایع عبارتند از: بنزین، گازوئیل و نفت سفید و افزودنی‌هایی مانند متانول و اسید فرمیک. تولید سوخت‌های زیستی از منابع تجدیدپذیر مانند نیشکر، با توجه به بودجه و انگیزه‌ها رشد می‌کنند، اما در حال حاضر سوخت‌های تبدیل شده از CO_2 ، سهم کمی از بازار را دارند. با این حال، سوخت‌های مایع حاصل از CO_2U توان بالقوه برای جایگزین کردن آلاینده‌ها را دارند. تبدیل CO_2 به سوخت مایع نیاز به یک رویکرد یکپارچه برای توسعه فن‌آوری، ایجاد انگیزه برای سوخت‌های تجدید پذیر به وسیله سیاست گذاری‌های درست و ایجاد زیرساخت برای CO_2 کم هزینه است. برخی موانع و ریسک‌های موجود در این فناوری در جدول زیر آمده است که راه حل رفع این مشکلات تا سال ۲۰۳۰ نیز ذکر شده است [۵ و ۷].



شکل ۴- نمای فرایند تبدیل CO₂ به متانول [۲]

جدول ۱ برخی نکات تسریع کننده فناوری تا بازه زمانی ۲۰ ساله [۱]

۵ تا ۲۰ سال	۴ تا ۱۵ سال	۲ تا ۸ سال	۱ تا ۳ سال	
پشتیبانی و اثبات فرآیندهای جدید	پشتیبانی تحقیق و توسعه و آزمایش نمونه برای کاتالیست‌های جدید و فرآیندهای مربوطه	ایجاد برنامه‌های تحقیق و توسعه برای حمایت از پیشرفت‌های اساسی	شناسایی مسیرهایی که نیاز به پیشرفت اساسی در کاتالیست دارند	تکنولوژی میزان انتشارات استانداردها
تایید نتایج آنالیز چرخه حیات	به روز رسانی LCA (آنالیز چرخه حیات) مطالعات بر اساس نتایج بدست آمده؛ هدایت مسیرهای تحقیقاتی	شناسایی مسیرهای امیدبخش با استفاده از آنالیز چرخه حیات	شناسایی مسیرهای امیدبخش با استفاده از آنالیز چرخه حیات	
تضمین مسیر تولید مواد شیمیایی بر پایه CO ₂	انتشار استانداردهای موجود برای روش‌های شیمیایی بر پایه CO ₂	آغاز فرایند استانداردسازی را در سطح ISO (یا ملی)	شناسایی استانداردهای جدید یا اصلاح شده مورد نیاز	

متان

تولید متان از CO_2 از لحاظ فنی امکان پذیر است و اگر این فناوری با نظارت بر مالیات کربن و سیاست‌های حاکم بر کاهش کربن همراه باشد، می‌تواند از جنبه اقتصادی نیز نتیجه بخش خواهد شد. توسعه دهندگان در حال تحقیق بر روی بیومتان از منابع تجدیدپذیر برای کاهش انتشار CO_2 هستند و متان تولید شده از تبدیل CO_2 با منابع تجدیدپذیر رقابت خواهد کرد. یک هیئت اروپایی متشکل از دانشگاه‌ها، تامین کنندگان انرژی، تامین کنندگان CO_2 ، مبدل‌ها و کاربران برای اجرای این فناوری تشکیل شده است [۱ و ۶].

سنجش نقشه راه

با توجه به وجود طیف گسترده‌ای از محصولات تولید شده به روش واکنش‌های شیمیایی توسط CO_2 ، بایستی نکات زیادی در تکنولوژی و استانداردهای تولید محصولات در نظر گرفته شود. جدول ۱ نشان دهنده برخی نکات تسریع کننده این فناوری تا بازه زمانی ۲۰ ساله می‌باشد [۱۱ و ۱۲].

بررسی و دسته‌بندی بهترین روش CO_2U در ایران

از بین تمامی روش‌های موجود در دنیا، استفاده از CO_2 برای بهبود بازیافت نفت در مخازن نفتی و ازدیاد برداشت، استفاده در صنایع پتروشیمی و تولید مواد شیمیایی واسطه، استفاده در خط تولید کارخانجات سیمان و بهبود بتن و همچنین جهت استفاده در سایر موارد مصرفی دی اکسید کربن. مانند نوشابه سازی‌ها و اطفاء حریق و کنسروسازی و ... در کشور ما قابل پیش‌بینی می‌باشد. از مهمترین موارد قابل تامل جهت اجرای طرح بازیافت، وجود شهرک‌های صنعتی در نزدیکی نیروگاه‌ها می‌باشد. مسئله حمل و نقل دی اکسید کربن بازیافتی از محل نیروگاه تا محل مصرف بسیار مهم شمرده می‌شود، لذا با توجه به اینکه در کنار اکثر نیروگاه‌های ایران شهرک‌های صنعتی احداث شده و یا با توجه به قابلیت احداث شهرک‌های صنعتی در کنار نیروگاه‌ها در آینده، می‌توان استفاده از CO_2 در شهرک‌های صنعتی را جهت اولویت بندی نیروگاه‌های ایران ملاک قرار

داد. لذا قابل ذکر است که به راحتی می توان از محل نیروگاه تا محل احداث شهرک های موجود یا شهرک های صنعتی که در آینده احداث خواهند شد، با خط لوله دی اکسید کربن را منتقل کرده و مورد مصرف قرار داد [۱۳]. از مهمترین مسائل جهت اولویت بندی نیروگاه ها و شناسایی بهترین نیروگاه ها جهت بازیافت CO_2 و استفاده در هر روش، را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. موافقت نیروگاه با نصب سیستم بازیافت
۲. فاصله نیروگاه تا صنایع مصرف کننده و مخازن نفتی
۳. میزان انتشار سالانه گاز CO_2 و استمرار در طول شبانه روز جهت استمرار در کارکرد سیستم بازیافت
۴. غلظت گاز CO_2 و سایر گونه های مزاحم در دودکش مانند اکسیژن و SO_x
۵. سازگاری نیروگاه با نصب سیستم بازیافت از لحاظ سن نیروگاه و سیستم فنی
۶. مستعد بودن نیروگاه از لحاظ امکانات جانبی و فضای مناسب جهت نصب سیستم بازیافت

اولویت بندی نیروگاه های ایران

با توجه به میزان انتشار CO_2 و سایر گونه های مهم آلاینده محیط زیست جهت اجرای فناوری بازیافت CO_2 ، سوخت مصرفی نیز نقش تعیین کننده دارد و پس از آن ساعت کارکرد واحدها، راندمان نیروگاه نیز از عوامل قابل ذکر می باشد. در آمار نامه تفصیلی تولید صنعت برق در سال ۱۳۹۵، قدرت نامی، میانگین قدرت عملی، تولید ناویژه، مصرف داخلی فنی، سوخت مصرفی، نوع سوخت مصرفی، ساعت کارکرد، بازده حرارتی و راندمان واحدهای نیروگاه های کشور ارائه شده است که با توجه به این آمار می توان جدولی بر اساس اولویت بندی نیروگاه های دارای پتانسیل بیشتر برای فرآیند CCS^1 و همچنین فناوری های CO_2U ارائه نمود.

^۱ Carbon Capture and Storage

با توجه به آمار ذکر شده، نیروگاه‌های بخاری در رتبه اول و بعد از آن نیروگاه‌های سیکل ترکیبی و گازی رتبه‌های دوم و سوم میزان انتشار الاینده‌ها را دارا می‌باشند. اگرچه قابل پیش‌بینی بود که نیروگاه‌های بخاری بیشترین آلاینده‌گی را داشته باشند اما ظرفیت نیروگاه و ساعات کارکرد نیز از عوامل مهمی شمرده می‌شوند. در جدول ۲ برخی نیروگاه‌های گازی و بخاری و سیکل ترکیبی از نظر میزان انتشار CO_2 رتبه بندی شده اند [۱۳و۱۴].

جدول ۲- رتبه بندی نیروگاه های مختلف از نظر میزان انتشار دی اکسید کربن [۱۴]

رتبه	نیروگاه گازی	نیروگاه بخاری	نیروگاه سیکل ترکیبی
یک	رودشور	رامین اهواز	گیلان
دو	جنوب اصفهان	شهید منتظری	کازرون
سه	ارومیه	نکا	نیشابور
چهار	پرند	هرمزگان	شهید رجایی
پنج	متمرکزپارس جنوبی	شازند اراک	منتظر قائم
شش	عسلویه	بیستون	فارس

اولویت‌بندی جهت ازدیاد برداشت نفت

پس از مشخص شدن اهمیت معیارها با توجه به اینکه نیروگاه‌ها از برخی جهات با هم متفاوت هستند، نیاز است اولویت‌بندی را بر اساس معیارهای گفته شده انجام داده و در آخر لیستی از نیروگاه‌های دارای پتانسیل نصب بازیافت CO_2 جهت استفاده در ازدیاد برداشت نفت معرفی شود. طبق بررسی های انجام شده متخصصین پژوهشگاه نیرو و با همکاری و تایید شرکت ملی نفت، نیروگاه‌های دارای پتانسیل بازیافت دی اکسید کربن جهت استفاده در فناوری EOR به صورت جدول زیر می‌باشد. [۱۵]

جدول ۳- اولویت بندی نیروگاه های کشور جهت فناوری EOR

اولویت	نام نیروگاه
یک	رامین اهواز
دو	بیستون
سه	سیکل ترکیبی کازرون
چهار	هرمزگان
پنج	شهید منتظری

اولویت بندی جهت استفاده در پتروشیمی ها و صنایع شیمیایی

با توجه به اینکه برخی از واحدهای پتروشیمی نیز دارای خوراک مصرفی تولید شده بر پایه دی اکسید کربن هستند، می توان پیش بینی کرد که در آینده در محل احداث پتروشیمی های کنونی، جهت افزایش تولید صنایع پتروشیمی، به دی اکسید کربن بیشتری نیاز باشد لذا برخی از نیروگاه هایی که دارای قابلیت بازیافت دی اکسید کربن به منظور استفاده در این صنایع هستند در زیر نام برده شده اند:

- نیروگاه های متمرکز پارس جنوبی
- نیروگاه عسلویه
- نیروگاه بیستون کرمانشاه
- نیروگاه شیراز
- نیروگاه اسلام آباد و شهید منتظری اصفهان

در بین نیروگاه های نام برده شده، نیروگاه های متمرکز پارس جنوبی و نیروگاه عسلویه و همچنین نیروگاه بیستون کرمانشاه کمترین فاصله تا مجتمع های پتروشیمی را دارا می باشند [۱۶].

اولویت‌بندی جهت استفاده در صنایع سیمان و بتن سازی

طبق جدول ۴ بالاترین سرانه تولید در تقسیم‌بندی فوق مربوط به منطقه شمال-شرق با ظرفیت ۱,۲۰۹ کیلوگرم به ازای هر نفر می‌باشد. ظرفیت تولید سیمان این بخش در سال‌های اخیر نیز رشد قابل توجهی داشته است. به طور متوسط ظرفیت ایجاد شده برای تولید سیمان به ازای هر نفر در ایران ۱۰,۳۳ کیلوگرم محاسبه شده که در مقایسه با سرانه مصرف سیمان در کره جنوبی و ترکیه به ترتیب ۱۹٪ و ۲۳٪، بیشتر است. متوسط سرانه مصرف سیمان در کره جنوبی و ترکیه به ترتیب ۸۷۴ و ۸۴۰ کیلوگرم می‌باشد. با توجه به اینکه در اکثر نقاط کشور کارخانجات سیمان احداث شده و بهتر است برای مسئله حمل و نقل دی اکسید کربن از محل نیروگاه تا کارخانجات سیمان، از روش خطوط لوله استفاده شود، اولویت‌بندی نیروگاه‌های دارای پتانسیل بازیافت و استفاده CO₂ به ترتیب زیر می‌باشند [۱۰، ۱۴ و ۱۷].

۱. نیروگاه شهید رجایی
۲. نیروگاه نکا
۳. نیروگاه شهید منتظری و اسلام آباد در اصفهان
۴. نیروگاه شهید مفتاح همدان
۵. نیروگاه دماوند و نیروگاه ری در تهران
۶. نیروگاه سیکل ترکیبی و گازی در ارومیه

جدول ۴ - میزان تولید سیمان بر اساس منطقه و جمعیت در هر منطقه [۱۷]

جمعیت کل ۱۳۹۵	ظرفیت تولید ۱۳۹۵ (تن)	سراجه-ظرفیت تولید (کیلو گرم)
مرکز	۲۵۹۴۳۲۲۸	۲۶۵۷۰۲۸۰
شمال-غرب	۱۸۷۲۴۹۹۲	۲۱۵۱۹۴۲۰
شمال-شرق	۱۲۰۷۱۳۶۹	۱۴۵۹۸۱۶۰
جنوب-غرب	۱۵۳۳۸۱۹۹	۱۴۶۱۵۶۴۰
جنوب-شرق	۶۶۹۸۵۵۶	۶۲۹۷۷۶۰
مجموع	۷۹۹۲۶۲۷۰	۸۲۵۷۱۶۶۰

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

فناوری‌های استفاده از دی اکسید کربن و تولید مواد دارای ارزش افزوده می‌تواند ابزاری بسیار مهم برای دستیابی به مجموعه وسیعی از اهداف سیاسی و اقتصادی و رفاهی کشورها تلقی شود و یکی از کاربردهای بسیار جالب CO_2U در کشورهای در حال توسعه است که این مورد شامل تبدیل CO_2 به مواد شیمیایی و سوخت و محصولات دارای عمر بالا می‌باشد. این کاربرد اجازه می‌دهد تا CO_2 که ترکیبی بی ارزش و مخرب است به منبعی از انرژی تبدیل شود. بازیابی دی اکسید کربن سه اهمیت کلیدی را دارا می‌باشد که می‌توان از آن به صورت زیر نام برد:

۱. تاثیرات مثبت آب و هوایی
۲. ارزش‌های افزوده اقتصادی آن
۳. بهبود فرآیندهای تکنیکی در صنایع

به این منظور واحد تحقیق و توسعه می‌بایست راه‌هایی که از لحاظ اقتصادی و انرژی توجیه پذیر هستند را برای این فناوری‌ها ارائه دهد. یکی از موارد بسیار مهم در این فناوری تعداد چرخه‌هایی است که در این روش قابل استفاده می‌باشد. در بسیاری از بازیابی‌های مجدد دی اکسید کربن مبحث مهم و قابل توجه این

است که CO_2 با چه میزان درصد و چه نسبتی به سایر محصولات تبدیل می‌شود. از طرف دیگر بسیاری از روش های بازیابی CO_2 از جانب سازمان های استاندارد جهانی قابل پذیرش نمی باشد چون به محصولات حاصل از بازیافت CO_2 می بایست استانداردهای مربوط به آن محصول را داشته باشند. به عنوان نمونه، زمانی که از CO_2 اتیلن یا سوخت های مهمتر مانند متان تولید می شود این محصول می بایست تمامی استانداردهای سوخت گاز طبیعی را نیز برآورده نماید. نکات کلیدی این تحقیقات را می توان به صورت زیر ارائه کرد:

۱. برنامه آینده نیاز به گسترش و بهینه سازی فرآیند CO_2U دارد. این باعث می شود که ورود این فرآیندها در بازار تسریع گردد
۲. در افق آینده نگر اهمیت CO_2U هم از دید بازار و هم از دید منافع محیط زیستی باید برجسته گردد.
۳. برنامه های تحقیق و توسعه می بایستی نقشه های چند مرحله ای برای گسترش این تکنولوژی داشته باشد.
۴. گروه های زیادی باید در زمینه تحقیق و توسعه در این موضوع فعال شده و کشورها و مناطق و سازمان هایی باید بر بحث تجاری سازی این تکنولوژی پایه گذاری شوند و این کار شاخه ای بزرگ در علم مواد، فیزیک، واکنش و ... را درگیر خواهد کرد.

مراجع

- [1] Carbon Dioxide Utilization (CO_2U) ICEF Roadmap 2.0, D. Sandalow, R. Aines, J. Friedmann, C. McCormick, S. McCoy, November 2017
- [2] Issam Dairanieh et al., "Carbon Dioxide Utilization (CO_2U) – ICEF Roadmap 1.0" (Tokyo, Japan: ICEF Innovation Roadmap Project, 2016), http://www.Icefforum.org/platform/upload/CO2U_Roadmap_ICEF2016.pdf

- [3] UNEP, “The Emissions Gap Report 2016” (Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2016), http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/10016/emission_gap_report_2016.pdf;
- [4] IEA, Energy Technology Perspectives 2015
- [5] Global Roadmap for Implementing CO2 Utilization. November, 2016. ICEF
- [6] Otmar Edenhofer et al., eds., Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2014).
- [7] USGS, “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2016” (Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2016),
- [8] [https:// minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016. pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf).
- [9] Warda Ashraf, “Carbonation of Cement-Based Materials: Challenges and Opportunities,” Construction and Building Materials 120 (September 1, 2016): 558–70, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.080.
- [10] Chlorine Market: Global Industry Analysis and Opportunity Assessment 2015-2025. Future Market Insights.
- [11] <http://www.futuremarketinsights.com/reports/chlorine-market>
- [12] IEA, “Storing CO2 through Enhanced Oil Recovery” (Paris, France: International Energy Agency, 2015), [https://www.iea.org/publications/insights/insightpublications/storing-co2-through-enhanced-oilrecovery. html](https://www.iea.org/publications/insights/insightpublications/storing-co2-through-enhanced-oilrecovery.html).
- [13] Michele Aresta, Carbon Dioxide as Chemical Feedstock (John Wiley & Sons, 2010).
- [14] U.S. DOE, “Manufacturing Energy and Carbon Footprint for Chemicals Sector (NAICS 325),” U.S. Department of Energy, 2014, <https://energy.gov/eere/amo/downloads/chemicals-2010-mecs>.

[۱۵] آمار نامه مجتمع های تولیدی صنایع پتروشیمی بر اساس برنامه تدوین شده سال ۱۳۹۶، شرکت ملی

صنایع پتروشیمی

[۱۶] آمارنامه تفصیلی صنعت برق ایران، تولید نیروی برق، ۱۳۹۵

[۱۷] گزارش "بررسی سوابق و ملاحظات فنی اجرای طرح بازیافت گاز CO₂ جهت EOR"،

پژوهشگاه نیرو، دی ماه ۱۳۸۶

روش‌های تولید هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک

افسانه سادات لاریمی^۱

چکیده

با توجه به نزدیک شدن به اتمام منابع سوخت‌های فسیلی و اثرات زیست محیطی غیر قابل برگشت احتراق این سوخت‌ها بالاخص انتشار گازهای گلخانه‌ای و پدیده‌ی گرمایش زمین، یک انتقال جهانی از سوخت‌های فسیلی به حامل‌های انرژی پایدار در آینده نزدیک ضروری بنظر می‌رسد. در مقایسه با شرایط فعلی، که در آن تمام نیازهای سوختی صنعت برق کشور توسط یک منبع واحد (سوخت فسیلی) تامین می‌گردد، یک سیستم انعطاف پذیرتر متشکل از منابع چندگانه انرژی می‌تواند به عنوان یک راه حل دراز مدت مطرح گردد. آینده‌ی ایده آل جهانی با منابع انرژی تجدید پذیر و بدون آلودگی برای همه نوع کاربرد می‌باشد، از نیروگاه‌ها و شبکه‌های برق گرفته تا وسایل نقلیه شخصی. به یقین هیدروژن بخشی از این آینده آرمان‌گرایانه و احتمالاً مهم‌ترین بخش از آن است که می‌تواند در آینده جایگزین سوخت‌های فسیلی گردد. در سال‌های اخیر موضوعی تحت عنوان اقتصاد مبتنی بر هیدروژن (Hydrogen oriented economy) در دنیا مطرح شده است. اقتصاد مبتنی بر هیدروژن سیستمی است که در آن هیدروژن نقش کلیدی در چرخه‌ی تامین سوخت را ایفا می‌کند. این دیدگاه از مزایای متعدد هیدروژن در مقایسه با سوخت‌های فسیلی سرچشمه می‌گیرد، از جمله: احتراق پاک، قابلیت تولید از منابع تجدیدپذیر و پتانسیل بالای تولید انرژی.

هم اکنون کشورهای متعددی از جمله آمریکا، ایتالیا و آلمان نه تنها نقشه راه استفاده از هیدروژن به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی را تهیه نموده‌اند، بلکه چندین نیروگاه جدید با سوخت هیدروژن را نیز راه اندازی کرده و مورد بهره‌برداری قرار داده‌اند. نمونه‌هایی از نیروگاه‌ها با سوخت هیدروژن خالص عبارتند از: نیروگاه Ballard در کالیفرنیا (آمریکا) با ظرفیت ۱۷۵ کیلو وات، نیروگاه Ohio (آمریکا) با ظرفیت ۱ مگا وات و نیروگاه Enel (ایتالیا) با ظرفیت ۶۰ مگاوات.

^۱ عضو هیئت علمی گروه شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو alarimi@nri.ac.ir

از آنجا که کشورمان ایران به شدت وابسته به سوخت های فسیلی بوده و مطالعات و اقدامات صورت پذیرفته در راستای جایگزین کردن سوخت های فسیلی با سوخت های پاک و تجدید پذیر بالاخص هیدروژن در سطح کشور بسیار اندک بوده است، نیاز مبرم به انجام مطالعات گسترده در این زمینه احساس می شود.

لذا با هدف مطالعه و بررسی دقیق روش های مختلف تولید هیدروژن بالاخص روش های مبتنی بر استفاده از منابع تجدید پذیر در کشور، بررسی و مقایسه ی روش های تولید و کاربردهای هیدروژن در پروژه ای تحت عنوان "تدوین سند راهبردی و نقشه راه روش های تولید، خالص سازی و کاربرد های هیدروژن در ایران" در پژوهشگاه نیرو در جریان است، مقاله حاضر به ارائه چکیده ای از نتایج مطالعه و بررسی روش های تولید هیدروژن پرداخته است.

کلمات کلیدی: هیدروژن، انرژی پاک، سوخت آینده

مقدمه

هیدروژن فراوان ترین عنصر موجود در کره زمین است. اگر چه هیدروژن در فرم مولکولی بسیار ناپیچ است اما می توان آن را از منابع متعددی مانند آب، زیست توده ها و سوخت های فسیلی تولید کرد. امروزه صنایع وابسته به هیدروژن، این ماده را برای مصارف مختلف در پالایشگاه ها، واحد های پتروشیمی، صنایع فلزات و کاربرد های الکتریکی تولید می کنند. هیدروژن به عنوان یکی از سوخت های پاک جایگزین سوخت های فسیلی در آینده مطرح می باشد. برای تولید هیدروژن از منابع فسیلی و تجدید پذیر توسط فناوری های موجود نیاز به مصرف انرژی است. قابل ذکر است که فناوری های موجود برای تولید هیدروژن می توانند از انواع انرژی های تجدید پذیر مانند انرژی خورشید، باد، زمین گرمایی و انرژی هیدرولیکی بهره ببرند که این منابع راه حل مناسبی را برای تولید هیدروژن پاک در آینده فراهم خواهند کرد. به طور مثال فرآیندهایی که از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می کنند در صورت استفاده از منابع تجدید پذیر و یا استفاده از روش

ذخیره سازی کربن^۱ در فرایند رفرمینگ^۲ جهت تولید هیدروژن، از نوع فرایندهای با تولید دی اکسید کربن برابر صفر بوده و کاملاً سازگار با محیط زیست خواهند بود. همکاری دولت و صنایع خصوصی در تولید هیدروژن، افزایش بازده و کاهش هزینه تمام شده فرایند را محقق می کند [۱-۵].

هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک

با توجه به افزایش نشر گاز های گلخانه ای به دلیل استفاده از سوخت های فسیلی، جامعه جهانی به دنبال یافتن روش های پاک و تجدید پذیر به عنوان جایگزینی برای این سوخت می باشد. بنابراین به منظور جلوگیری از مشکلات پیش رو به سبب مصرف سوخت های فسیلی ۱۹۵ کشور در اجلاس محیط زیستی پاریس در ۱۲ دسامبر ۲۰۱۵ شرکت کردند و سند نهایی مقابله با تغییرات آب و هوایی و کاهش استفاده از سوخت های فسیلی و افزایش استفاده از سوخت های تجدیدپذیر را به تایید نهایی رساندند. این سند به منظور مقابله با تغییرات آب و هوایی تصویب شده و از سال ۲۰۲۰ لازم الاجرا خواهد بود و بر اساس آن کشورها بایستی میزان نشر گازهای گلخانه ای خود را کاهش دهند. این سند نوع خود نخستین توافق اقلیمی در جهان است که بر اساس آن کشور های مشارکت کننده متعهد شده اند که افزایش دمای کره زمین از ۲ درجه سانتی گراد تجاوز نکند. از دیدگاه سلامت اجتماعی نیز با توجه به گزارش اعلام شده در کمیته علمی ششمین همایش ملی مدیریت آلودگی هوا و صدا که در تاریخ ۱۳ آذر ۱۳۹۶ برگزار گشت، نشان داد همانند بسیاری از شهرهای بزرگ دنیا از هر ۱۰ مرگ در ایران یکی بر اثر آلودگی هوا صورت گرفته است. بنابراین لازم است ایران نیز همانند سایر کشورهای پیشرفته به دنبال منابع پاک و تجدید پذیر برای جایگزینی سوخت های فسیلی باشد. با توجه به پتانسیل بالای هیدروژن به منظور استفاده به عنوان حامل انرژی، به نظر می رسد

^۱ Carbon Capture

^۲ Reforming

این ماده یک گزینه مناسب برای جایگزینی سوخت های فسیلی در کنار سایر گزینه های تجدید پذیر باشد [۶].

رویکرد جهانی در مقابل اقتصاد هیدروژنی

امروزه روش های بهینه و تجدید پذیر تولید هیدروژن در کشورهای مختلف جهان مورد توجه است و همه ساله شاهد وضع قوانین حمایتی در جهت توسعه این روش ها در سراسر نقاط جهان هستیم. توسعه فناوری های جدید و بهینه تولید هیدروژن نیازمند تعامل و فعالیت صحیح بین شبکه ای از مجموعه ها و موسسات دولتی و خصوصی می باشد. قابل ذکر است که استفاده از روش های نوین و اقتصادی تولید هیدروژن تجدید پذیر و کاربرد هیدروژن به عنوان حامل انرژی در سلول های سوختی در خودرو ها و نیروگاه های هیدروژنی در کشور های اروپایی و آمریکا که سرمایه گذاری های میلیارد دلاری در این زمینه انجام می دهند در مرحله رشد خود قرار داشته و کشور ما که در مرحله بلوغ قرار دارد نیز بایستی به این سمت حرکت کند. همچنین انجمن های مختلفی در بسیاری از کشورها در خصوص استفاده از هیدروژن به عنوان حامل انرژی وجود دارند که در ذیل شماری از آن ها آورده شده است :

- ✓ انجمن انرژی هیدروژنی استرالیا
- ✓ انجمن هیدروژن و پیل سوختی کانادا
- ✓ انجمن انرژی هیدروژنی چین
- ✓ انجمن هیدروژن اروپا
- ✓ انجمن هیدروژن و پیل سوختی ایتالیا
- ✓ انجمن انرژی هیدروژنی ژاپن
- ✓ انجمن هیدروژن و پیل سوختی بریتانیا

به علاوه انجمن^۱ IPHE که متشکل از آمریکا، آلمان، بریتانیا، چین، نوروژ، ژاپن، کره جنوبی، ایتالیا، اتحادیه اروپا، فرانسه، کانادا، اتریش، ایرلند، روسیه، ایسلند، آفریقای جنوبی، هند و برزیل می باشد یک مجمع با مشارکت بین المللی است که یکی از اهداف اصلی آن سهل الوصول کردن و شتاب دادن استفاده از هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک بالاخص در سلول های سوختی به کمک به اشتراک گذاشتن دانش، تکنولوژی، کد ها و استانداردهای موجود می باشد [۷].

روشهای مختلف تولید هیدروژن

در شکل ۱ روش های مختلف استفاده از منابع تجدید پذیر و استفاده از سوخت های فسیلی به منظور تولید هیدروژن آورده شده است [۱] که در ادامه شرح مختصری از این فرآیندها ارائه می گردد.

- روش رفرمینگ هیدروکربن

کاربرد عمده هیدروژن به منظور تولید آمونیاک، متانول و همچنین هیدروژناسیون در پالایشگاه ها جهت هیدروژنه کردن هیدروکربن های اشباع نشده می باشد. تولید هیدروژن در یک پالایشگاه به روش های متداول که مهمترین آنها در ذیل ذکر شده است انجام می شود:

- بازیافت هیدروژن از گاز سوخت پالایشگاه به کمک روش (PSA)
- رفرمینگ متان و سایر هیدروکربن ها به وسیله بخار آب (SMR) یا (SR)
- اکسید کردن جزیی (POX) هیدروکربن های سنگین تر

^۱ International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy

- روش رفرمینگ با بخار آب

فرایند SMR رایج ترین و توسعه یافته ترین روش تولید هیدروژن بوده و تقریباً ۹۰٪ از هیدروژن مورد استفاده در واحد های صنعتی بزرگ از طریق رفرمینگ گاز طبیعی تولید می شود. رفرمینگ یک فرایند شیمیایی است که توسط شکست هیدروکربن به عناصر سازنده آن هیدروژن تولید می کند. رفرمینگ فرایندی گرماگیر است که هیدروژن تولیدی در سطح بالاتری از انرژی در مقایسه با سوخت هیدروکربنی یا سوخت مخلوط با آب قرار دارد. انواع سوخت های هیدروکربنی در مطالعات مربوط به رفرمینگ و در تعدادی از کاربرد های صنعتی مورد بررسی قرار گرفته اند که گازوئیل، اتانول، متانول، دی میتیل اتر، پروپان، بوتان، متان و دیزل تعدادی از این نمونه ها هستند. به طور متداول خوراک SR شامل هیدروکربن های سبک و نفتای سبک و سنگین می باشد.

- روش اکسیداسیون جزئی

فرایند POX شامل واکنش با آب و حضور جزئی اکسیژن است که مشابه فرایند احتراق سوخت می باشد. روش POX معمولاً زمانی استفاده می شود که خوراک ورودی هیدروکربن های سنگین مانند زغال سنگ باشد و یا اکسیژن خالص در دسترس داشته باشیم. فرایند POX در مقایسه با فرایند SR دارای محصول با خلوص کمتر ولی دارای سرعت واکنش بیشتری می باشد. متأسفانه این روش مستعد تشکیل کک بوده و بایستی در دماهای بالا انجام گیرد. فرایند POX در حضور یا عدم حضور کاتالیست قابل انجام است. در صورت عدم استفاده از کاتالیست بایستی واکنش در دماهای بالاتری (۱۱۰۰-۱۵۰۰ °C) انجام شود اما چنان چه از کاتالیست استفاده شود واکنش در دماهای پایین تری انجام می شود. هزینه ناشی از واحد تولید اکسیژن و هزینه های ناشی از نمک زدایی خوراک سبب پرهزینه شدن این فرایند می شود.

- روش رفرمینگ اتوترمال

فرایند ATR که در آن هیدروکربن در تماس با اکسیژن و آب قرار می گیرد در واقع ترکیبی از دو فرایند SMR و فرایند POX بوده و مزایای هر دو روش SMR و POX را دارد، یعنی در عین حال که محصول تولیدی خلوص بالایی دارد، ازدینامیک سریعی نیز برخوردار است. در واقع فرایند ATR یک فرایند SMR با یک مرحله اضافی POX است که گرمای تولید شده در POX برای آغاز فرایند و تامین گرمای لازم واکنش گرماگیر SMR مصرف می شود. نسبت اکسیژن به هیدروکربن ورودی از پارامترهای مهم در فرایند ATR می باشد. از دیدگاه محیط زیستی این فرایند همزمان هیدروژن و کربن تولید می کند در صورتی که در SMR کربن دی اکسید تولید می شود. در صورت استفاده از دماهای بالا طی فرایند اکسید شدن، فرایند ATR قابلیت استفاده از انواع خوراک را دارد، بنابر این وقتی به تولید هیدروژن از سوخت های مختلف نیاز داریم فرایند ATR یک گزینه مناسب می باشد. همچنین هزینه سرمایه ای این فرایند به ترتیب ۱۵٪ الی ۲۵٪ از فرایند SMR و ۵۰٪ از فرایند POX کمتر می باشد.

- روش تجزیه حرارتی هیدروکربن

تجزیه حرارتی هیدروکربن ها یک فرایند شناخته شده است که در آن تنها منبع تولید هیدروژن خود هیدروکربن ها می باشند. این پدیده به صورت تجزیه حرارتی هیدروکربن به کربن های سازنده آن و هیدروژن انجام می گیرد. دکربناسیون گاز طبیعی در محیطی عاری از آب و اکسیژن در محدوده دمای 980°C و فشار اتمسفر انجام می شود. فرایند تجزیه حرارتی بدون نیاز به فرایند های WGS و حذف کربن دی اکسید صورت می گیرد. در این فرایند به منظور جداسازی هیدروژن معمولاً از آلیاژ پالادیم و نقره استفاده می شود. هزینه سرمایه ای مورد نیاز برای این روش کمتر از هزینه سرمایه ای لازم برای واحد SMR و POX می باشد و به

این دلیل قیمت تمام شده هیدروژن تولیدی حدود ۲۰ الی ۳۰ درصد کمتر از روش های SMR و POX است. همچنین در صورت وجود بازار مناسب برای فروش کربن تولیدی قیمت تولید هیدروژن باز هم کاهش خواهد یافت. از دیدگاه محیط زیستی نیز تولید همزمان هیدروژن و کربن بسیار مناسب خواهد بود. نقطه ضعف اساسی این فرآیند جداسازی ضعیف هیدروژن و همچنین دوام کم غشاء مورد استفاده به دلیل وجود دمای بالا است.

- روش بیولوژیکی

فرایندهای بیولوژیکی تولید هیدروژن بیش از یک قرن است که شناخته شده است و بیش از ۳۰ سال است که دانشمندان به دنبال عملی کردن روش های بیولوژیکی به منظور تولید هیدروژن هستند. سه روش بیولوژیکی اصلی، تولید هیدروژن از زیست توده به روش بیوفتولیز، تخمیر در تاریکی و تخمیر نوری می باشد.

• بیوفتولیز

خوراک لازم در این روش آب می باشد که هیدروژن به کمک باکتری ها و جلبک ها توسط آنزیم های هیدروژنیزه و نیتروژنیزه تولید می شود. فرایند بیوفتولیز یک فرایند بیولوژیکی است که مانند گیاهان و جلبک ها فرایند فتوسنتز را منتهی در راستای تولید هیدروژن انجام می دهد. در گیاهان به دلیل عدم حضور آنزیم های تولید هیدروژن تنها فرایند احیای هیدروژن انجام می شود، در صورتی که در جلبک ها آنزیم های تولید هیدروژن وجود دارد و در صورت وجود شرایط مساعد هیدروژن تولید خواهد شد. جلبک های سبز و جلبک های سبز - آبی قابلیت شکستن مولکول های آب و تبدیل آن ها به هیدروژن را دارند. تولید هیدروژن به کمک جلبک ها اگرچه نیاز به تحقیق و توسعه بیشتر دارد اما علاوه بر تجدید پذیر بودن، به علت استفاده از آب به عنوان منبعی پاک و استفاده از CO₂ از نظر اقتصادی می تواند با سایر روش ها رقابت کند.

• تخمیر در تاریکی

در تخمیر در تاریکی، هیدروژن به وسیله باکتری های بی هوازی و همچنین میکروجلبک ها در دمای بین ۳۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس تولید می شود. برخلاف فرایند بیوفتولیز که تنها هیدروژن تولید می شود، با تخمیر در تاریکی محصول خروجی گاز غنی از هیدروژن و دی اکسید کربن به همراه مخلوط گاز های دیگر می باشد. مقدار هیدروژن تولیدی به روش تخمیر در تاریکی به شدت به مقدار pH آب وابسته است. مقدار pH آب بایستی بین ۵ تا ۶ نگه داشته شود. فشار جزئی هیدروژن نیز عامل مهم دیگری است که بایستی در مقدار بهینه خود نگه داشته شود. بنابراین شرایط انجام آن دشوار می باشد.

• تخمیر در نور

از این نوع تخمیر که از انرژی خورشیدی و اسید های ارگانیک استفاده می کند در شرایطی که با کمبود حضور نیتروژن مواجه هستیم استفاده می شود. در این فرآیند افزایش شدت نور سبب افزایش تبدیل و تولید هیدروژن شده ولی از طرف دیگر سبب کاهش بازده تبدیل انرژی خورشیدی می شود. بایستی دقت شود که اگر از خروجی پساب واحد های صنعتی استفاده گردد با مشکلاتی مواجه خواهد بود از جمله این که رنگ پساب های خروجی مانع نفوذ مناسب نور خورشید می شوند و همچنین به دلیل وجود فلزات سمی پساب نیاز به پیش تصفیه دارد. اگرچه میزان تولید هیدروژن در تخمیر در روشنایی بیشتر از تخمیر در تاریکی است اما بازده کم تبدیل انرژی خورشیدی و نیاز به فتوراکتور های بزرگ فضای مورد نیاز را افزایش می دهد، همچنین محدودیت وجود اسید های ارگانیک از محدودیت های این روش است.

- روش تجزیه حرارتی

فرایند تجزیه حرارتی، فرایند گرمایش زیست توده در دماهای $650K-800$ و تحت فشارهای 0.1 تا 0.5 MPa است که در غیاب هوا زیست توده را به روغن مایع، زغال چوب و مخلوط های گازی تبدیل می کند. فرایند تجزیه حرارتی را می توان به دو روش کلی تجزیه سریع و تجزیه آهسته تقسیم کرد. فرایند تجزیه حرارتی آهسته به دلیل اینکه عمده محصول تولید شده زغال چوب است روش مناسبی برای تولید هیدروژن نیست. فرایند تجزیه حرارتی سریع زیست توده یک فرایند در دمای بالا است که به سرعت و در غیاب هوا زیست توده را حرارت می دهد تا بخار تشکیل شود و در پی میعان بخار، مایع قهوه ای رنگی به نام مایع زیستی تولید می شود. محصولات تولیدی تجزیه حرارتی سریع شامل هر سه فاز جامد، مایع و گاز می باشد. الف (محصول گازی که شامل H_2 , CH_4 , CO , CO_2 و گاز های دیگر است و به ماهیت آلی زیست توده مورد استفاده بستگی دارد.

ب (محصول مایع که در دمای اتاق مایع بوده شامل قیر و روغن ها می باشد.

ج (محصول جامد که متشکل از زغال و تقریباً کربن خالص به علاوه دیگر مواد بی اثر است.

- روش گازی سازی

روش گازی سازی به طور متداول برای تولید هیدروژن به کمک زیست توده (با رطوبت کمتر از ۳۵٪) و زغال سنگ مورد استفاده قرار می گیرد و برخلاف روش تجزیه حرارتی این روش در حضور اکسیژن و در دماهای بالاتر از $1000K$ انجام می شود و اکسیداسیون جزئی زیست توده در این روش سبب تولید محصولات گازی و زغال چوب می شود. نکته قابل توجه این است که هدف از انجام فرایند گازی سازی تولید گاز است که گاز تولید شده می تواند تحت فرایند رفرمینگ با بخار سبب تولید هیدروژن شود ، درحالی که هدف از فرایند تجزیه حرارتی تولید مایع زیستی و زغال چوب است. با توجه به این که غالب محصول حاصل از این

فرایند گاز بوده بنابر این، روش گازی سازی برای تولید هیدروژن مناسب تر از روش تجزیه حرارتی به نظر می رسد. همچنین این روش یک فرایند سازگار با محیط زیست است که مواد آلی مانند زیست توده و زغال سنگ را به گاز سنتز تبدیل می کند.

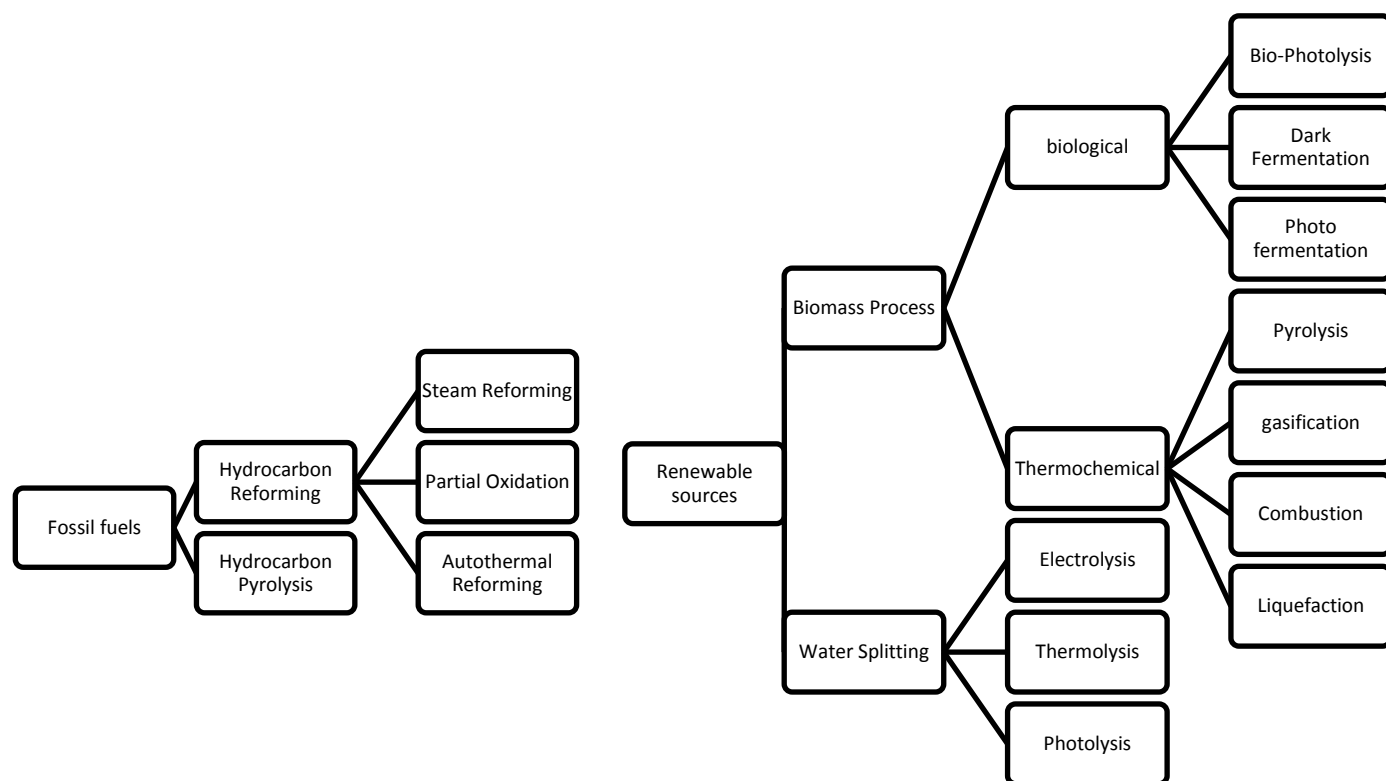
- روش الکترولیز آب

الکترولیز یک روش الکتروشیمیایی است که در آن انرژی الکتریکی نیروی محرکه لازم برای انجام واکنش شیمیایی را فراهم می کند. به دلیل مصرف بالای انرژی و هزینه سرمایه ای تقریباً بالای آن تنها ۴٪ از هیدروژن مصرفی جهان توسط واحد های الکترولیزر تولید می شوند. در این روش ۷۰-۹۰٪ از هزینه تولید هیدروژن مربوط به مصرف الکتریسیته می باشد. تولید هیدروژن به کمک الکتریسیته به این گونه است که جریان برق از آب عبور کرده و آب را به دو ماده اکسیژن و هیدروژن تجزیه می کند و هیدروژن در قسمت کاتد و اکسیژن در قسمت آند تشکیل می شود. مقدار انرژی مورد نیاز برای تجزیه آب برابر با آنتالپی تشکیل آن می باشد. مهمترین قسمت برای ساخت یک الکترولیزر ساخت الکتروود های مناسب به گونه ای است که مانع از انجام واکنش های ناخواسته شود به طوری که خلوص هیدروژن کاهش نیابد. بخش مهم دیگر الکترولیزر ها غشاء مورد استفاده است که باید به گونه ای باشد که یون ها از آن عبور کنند و هیدروژن و اکسیژن از آن عبور نکنند چون ممکن است سبب انفجار شود. یک واحد الکترولیز معمولاً در دمای ۷۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس، ولتاژ سلول های ۱٫۸۵ تا ۲٫۰۵ ولت و میزان انرژی مصرفی ۴-۵ kWh/m^3 عمل می کنند که منجر به تولید هیدروژن با خلوص ۹۹٫۸ درصد به بالا می شود.

- فوتوالکترولیز خورشیدی آب

روش فوتوالکترولیز خورشیدی آب یکی از نوید بخش ترین روش ها برای تولید انرژی بدون تولید آلودگی است که آب در حضور فتوکاتالیست با جذب نور خورشید به هیدروژن و اکسیژن تجزیه می شود. در این

روش انرژی حاصل از تابش خورشید به واسطه نیمه رساناها جذب می شود و فرایند تجزیه آب مانند فرایند الکترولیز است.



شکل ۱. روش های فسیلی و تجدید پذیر تولید هیدروژن [۱].

مقایسه هزینه های روش های مختلف تولید

در یک مطالعه انجام شده بر روی روش های SMR , POX , BG^1 , BP^2 در مالزی در سال ۲۰۱۶ [۱۸]

کمترین هزینه تمام شده برای روش POX بدست آمده است. در تحقیقی دیگر در آمریکا در سال ۲۰۰۵

[۱۵] بین روش های SMR و POX هزینه تمام شده روش POX کمتر از روش SMR بدست آمد. همچنین

¹ Biomass gasification,

² Biomass pyrolysis

در تحقیقی که به تازگی در کره جنوبی در سال ۲۰۱۷ [۱۶] بین روش های SMR , POX , BG , WE ^۱ انجام شده است که پایین ترین هزینه مربوط به روش POX با هزینه تمام شده ۱,۷ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن تولیدی تعیین گردید. جالب توجه است که در تحقیق ذکر شده در کره جنوبی هزینه تمام شده روش SMR برابر ۲,۵۶ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن و هزینه تمام شده روش WE برابر ۳ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن تولیدی است که هزینه تمام شده روش WE حدود ۱۷٪ بیشتر از روش SMR می باشد که نشان از کاهش تفاوت قیمت تمام شده روش تولید هیدروژن به کمک الکترولیز با بهره گیری از منابع انرژی پاک و روش های مبتنی بر منابع فسیلی دارد. در تحقیقی دیگر در مقیاس پایلوت در کانادا در سال ۲۰۰۲ [۱۷] بین روش های بیوفتولیز مستقیم^۲، بیوفتولیز غیر مستقیم^۳، الکترولیز با سلول های خورشیدی^۴ و فتولیز^۵ کمترین هزینه تمام شده برای روش بیوفتولیز غیر مستقیم که برابر ۱,۴۷ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن است محاسبه گردید. به علاوه هزینه تمام شده روش الکترولیز با سلول های خورشیدی برابر ۲,۱۷ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن تولیدی بدست آمد که نوید بخش پایین آمدن هزینه تمام شده روش های کاملاً تجدید پذیر تولید هیدروژن می باشد.

نتیجه گیری

با مقایسه روش های مختلف تولید هیدروژن مشخص می شود که شیب کاهش قیمت روش های تجدید پذیر مانند ترکیب انرژی های تجدید پذیر با الکترولیز نسبت به روش های متداول حرارتی مانند SMR بیشتر است که نوید بخش مقرون به صرفه شدن این روش های تجدید پذیر می باشد. همچنین نکته قابل توجه

^۱ Wind Electrolysis

^۲ Direct biophotolysis

^۳ indirect biophotolysis

^۴ PV-Electrolysis

^۵ photolysis

این است که قیمت تمام شده تولید هیدروژن کاملاً وابسته به موقعیت کشور مورد نظر است و با توجه به تحقیقات انجام شده و با توجه به بهره مندی بالای کشور ما از انرژی خورشیدی، روش الکترولیز با سلول های خورشیدی و روش بیه فتولیز غیر مستقیم روش های مناسبی برای جایگزینی روش های متداول تولید هیدروژن در ایران به نظر می رسند.

مراجع

- [1] Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. "A comparative overview of hydrogen production processes", Renewable and sustainable energy reviews, 67, pp.597-611, 2017.
- [2] Dunn, S. "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. International journal of hydrogen energy", 27(3), pp.235-264, 2002.
- [3] Acar, C. and Dincer, I. "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. International journal of hydrogen energy", 39(1), pp.1-12, 2014.
- [4] da Silva Veras, T., Mozer, T.S. and da Silva César, A. "Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide", International journal of hydrogen energy, 42(4), pp.2018-2033, 2017.
- [5] Sherif, S.A., Goswami, D.Y., Stefanakos, E.L. and Steinfeld, A. eds. "Handbook of hydrogen energy", CRC Press, 2014.
- [6] <http://tn.ai/1592495>
- [7] www.iphe.net
- [8] <https://www.hyundaiusa.com/tucsonfuelcell/index.aspx>
- [9] <http://www.businessinsider.com/12-hydrogen-car-projects-2017-5/#1-we-would-be-remiss-to-not-start-with-the-honda-clarity-which-honda-began-leasing-in-california-at-the-end-of-2016>
- [10] <http://www.zeroco2.no/projects/fusina>
- [11] <http://www.ialtenergy.com/hydrogen-power-abu-dhabi.html>
- [12] <http://hydrogenenergycalifornia.com/>
- [13] <http://www.powermag.com/worlds-largest-fuel-cell-plant-opens-in-south-korea/>

- [14] Roadmap, E., 2002. National hydrogen energy roadmap. US Department of Energy (DOE), 2002. National Hydrogen Energy Roadmap. Washington, DC.
- [15] Thengane, S.K., Hoadley, A., Bhattacharya, S., Mitra, S. and Bandyopadhyay, S. “Cost-benefit analysis of different hydrogen production technologies using AHP and Fuzzy AHP”, International Journal of Hydrogen Energy, 39(28), pp.15293-15306, 2014.
- [16] Heo, E., Kim, J. and Cho, S. “Selecting hydrogen production methods using fuzzy analytic hierarchy process with opportunities, costs, and risks. International journal of hydrogen energy”, 37(23), pp.17655-17662, 2012.
- [17] Hallenbeck, P.C. and Benemann, J.R. “Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes”, International Journal of Hydrogen Energy, 27(11-12), pp.1185-1193, 2002.
- [18] Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. “A comparative overview of hydrogen production processes”, Renewable and sustainable energy reviews, 67, pp.597-611, 2017.

بررسی عملکرد نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده سطحی با ترکیبات آلی به منظور حذف فلزات سنگین از پساب نیروگاه

نویسنده: زینب نوروزی تیسه^{۱*}، رامین قهرمان زاده^۲، سعید نوجوان^۳

چکیده:

کشور ایران در پی کاهش نزولات جوی و کمبود آب، به خصوص در سال‌های اخیر، از مشکل خشکسالی در امان نیست. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از فناوری‌های مختلفی کمک گرفت که در بین آن‌ها، فناوری نانو یکی از موثرترین شیوه‌های نوین رفع آلودگی آب و استفاده مجدد از پساب به شمار می‌رود. به طور کلی منابع آلوده کننده آب به دو دسته مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می‌شوند. منابع مستقیم شامل پساب‌های صنعتی و پالایشگاهی است و منابع غیر مستقیم شامل ورود آلاینده‌ها از راه خاک و آب باران به آب‌های زیرزمینی می‌باشد. فلزات یکی از مهمترین آلاینده‌های آب هستند. حضور فلزات سنگین در منابع آب از مشکلات مهم زیست محیطی بسیاری از جوامع بشری محسوب می‌شود. لذا حذف این یون‌ها از پساب‌های صنایع و آب‌های آشامیدنی از چالش‌های اساسی در زمینه تصفیه آب می‌باشد. استفاده از نانو ذرات مغناطیسی نسبت به جاذب‌های سنتی از مزایایی نظیر: سازگاری با محیط زیست، قابلیت جذب سطحی بالا، انجام سریع واکنش جذب و قابلیت جداسازی آسان نانو ذرات مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی برخوردار است. هدف اصلی این پژوهش نیز بررسی عملکرد نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده سطحی با ترکیبات آلی به منظور حذف فلزات سنگین از پساب نیروگاه است. بنابراین در بخش آزمایشگاهی در گام نخست نانو ذرات مغناطیسی حاوی گروه‌های عاملی آلی، ساخته شده سپس آب با مشخصات فیزیکی و شیمیایی مشخص حاوی فلزات سنگین تهیه گردید و در ادامه مقادیر مختلف نانو ذرات مغناطیسی جهت بررسی حذف فلزات سنگین مورد آزمایش قرار گرفت؛ در پایان با انجام آزمون‌های مربوطه، میزان مورد نیاز نانو ذرات مغناطیسی متناسب با بیشترین بازده حذف فلزات سنگین تعیین گردید.

کلیدواژه: نانو جاذب مغناطیسی؛ فلزات سنگین؛ تصفیه پساب

^۱ گروه شیمی و فرایند- پژوهشگاه نیرو znoroozi@nri.ac.ir

^۲ مرکز تحقیقاتی نانو بیوتکنولوژی- پژوهشگاه ابن سینا r.ghahremanzadeh@ari.ir

^۳ دانشکده علوم شیمی و نفت- دانشگاه شهید بهشتی s_nojavan@sbu.ac.ir

مقدمه

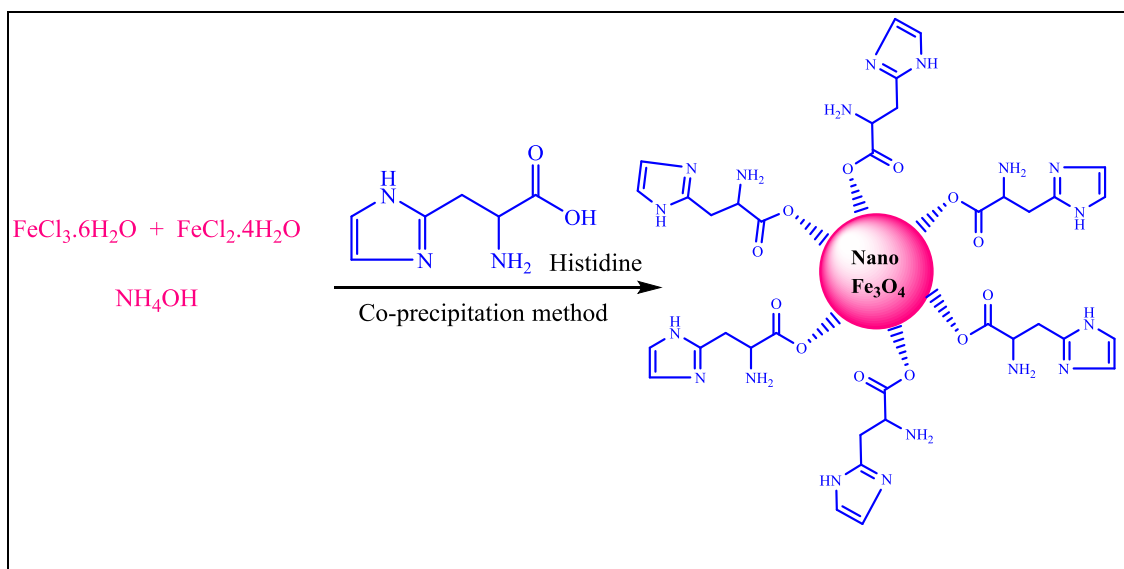
با ظهور فناوری نانو، ترکیب‌ها و اکسیدهای نانوذرات مغناطیسی در گستره وسیعی از زمینه‌های علمی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از کاربردهای مهم نانو ذرات با بسترهای مختلف مغناطیسی استفاده در رفع آلاینده‌ها از انواع پسماندها می باشد. به طور کلی یک جاذب خوب برای جذب فلز باید دارای فعالیت بالا، گزینش پذیری مناسب و پایداری در نگه داشتن خواص خود در گذر زمان باشد. در دهه گذشته استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان جاذب به دلیل نسبت مساحت سطح به حجم بالا، زیاد بودن تعداد اتم‌های سطحی و در نتیجه فعالیت بالا، سهولت در جداسازی و استفاده مجدد از آن‌ها مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. با توجه به اهمیت این دسته از ترکیبات در این پژوهش نیز نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده با گروه‌های عاملی آلی طراحی شدند و نحوه عملکردشان به عنوان جاذب قابل باز یافت در جذب فلزات سنگین از پسماندهای صنعتی مورد بررسی قرار گرفت [۱-۵].

بخش تجربی

تهیه تک مرحله ای نانو ذرات مغناطیسی دارای هسته مگنتیت پوشش داده شده با اسید آمینه هیستیدین ابتدا در یک بالن مقدار ۵ میلی مول از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\frac{2}{5}$ میلی مول از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب آنالار حل گردیده و به مدت دو ساعت به شدت همزده شد و سپس ۲ میلی مول از ماده هیستیدین کم کم به آن اضافه شد. در ادامه با اضافه کردن محلول NH_4OH بصورت تدریجی مقدار pH به ۱۱ رسانده شد که در این وضعیت رسوب سیاه رنگی حاصل گردید. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای 90°C بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و رفلاکس گردید. در نهایت نانوذرات مغناطیسی حاصله با استفاده از یک آهنربا جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. رسوب حاصله به مدت ۱۲

ساعت تحت دمای 60°C قرار داده شد تا خشک گردید. ساختار نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Histidine}$

توسط داده های طیفی شناسایی شد [۶].



شکل ۱- واکنش همزمان تهیه نانوذرات مغناطیسی مگنتیت پوشش دار شده با هیستیدین

بررسی طیف مادون قرمز (FT-IR) نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Histidine}$

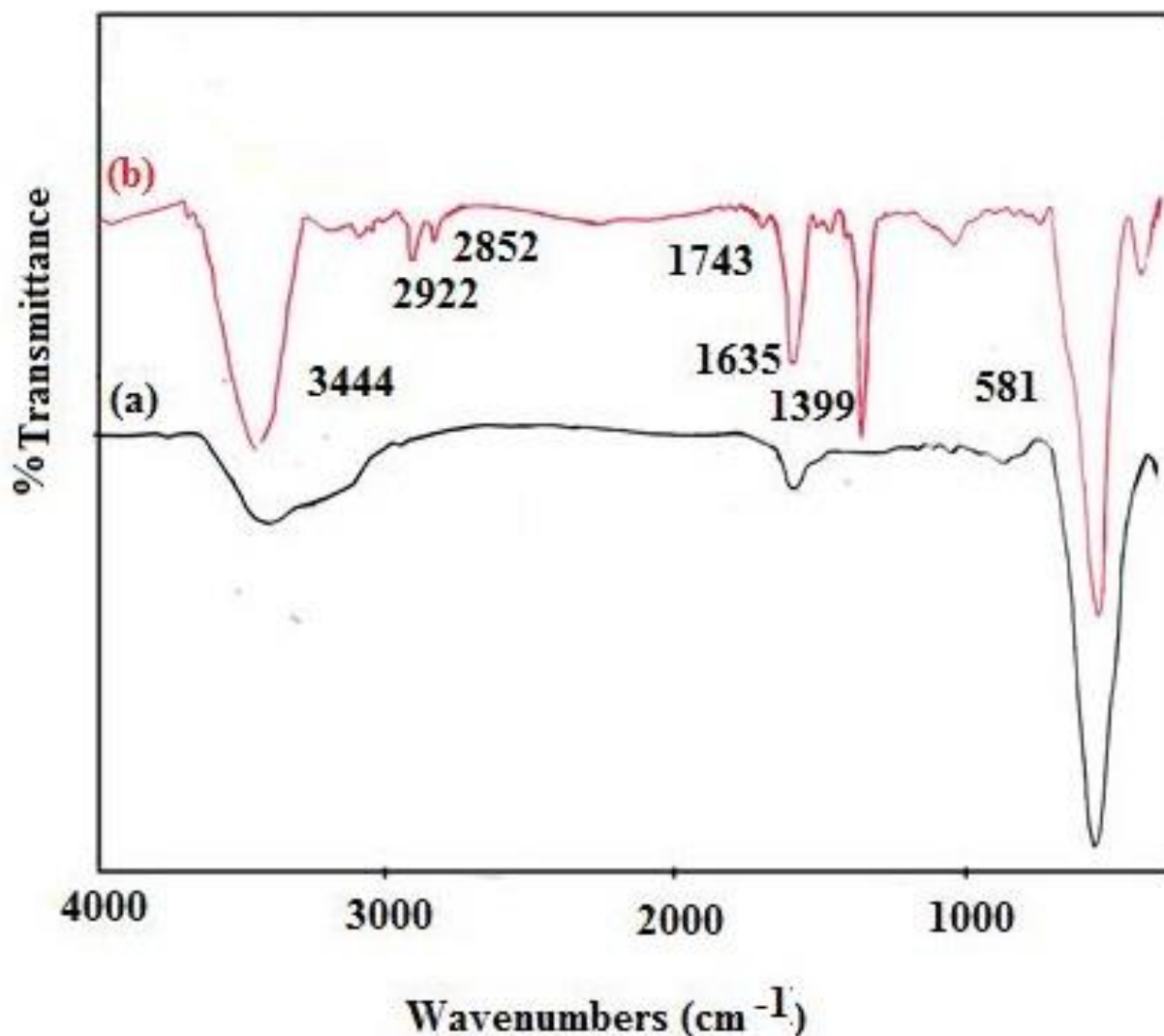
در شکل ۲ طیف FT-IR این ترکیب با نانوذرات مگنتیت مقایسه شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می

شود پیک ظاهر شده در اعداد موجی 584 cm^{-1} ارتعاش کششی Fe-O را به وضوح نشان می دهد، همچنین پیک

های مشاهده شده در اعداد موجی 3427 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های کششی پیوند O-H

می باشد. پیک جذبی در 1610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه COO^- و ارتعاش خمشی گروه N-H

می باشد که همپوشانی کرده ند. پیک های ضعیف در ناحیه 2922 cm^{-1} و 2852 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H در گروه های متیلن و پیک شاخص در 1743 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O می باشد. فرکانس ارتعاشی مربوط به گروه C-OH نیز در عدد موجی 1088 cm^{-1} مشاهده می شود.



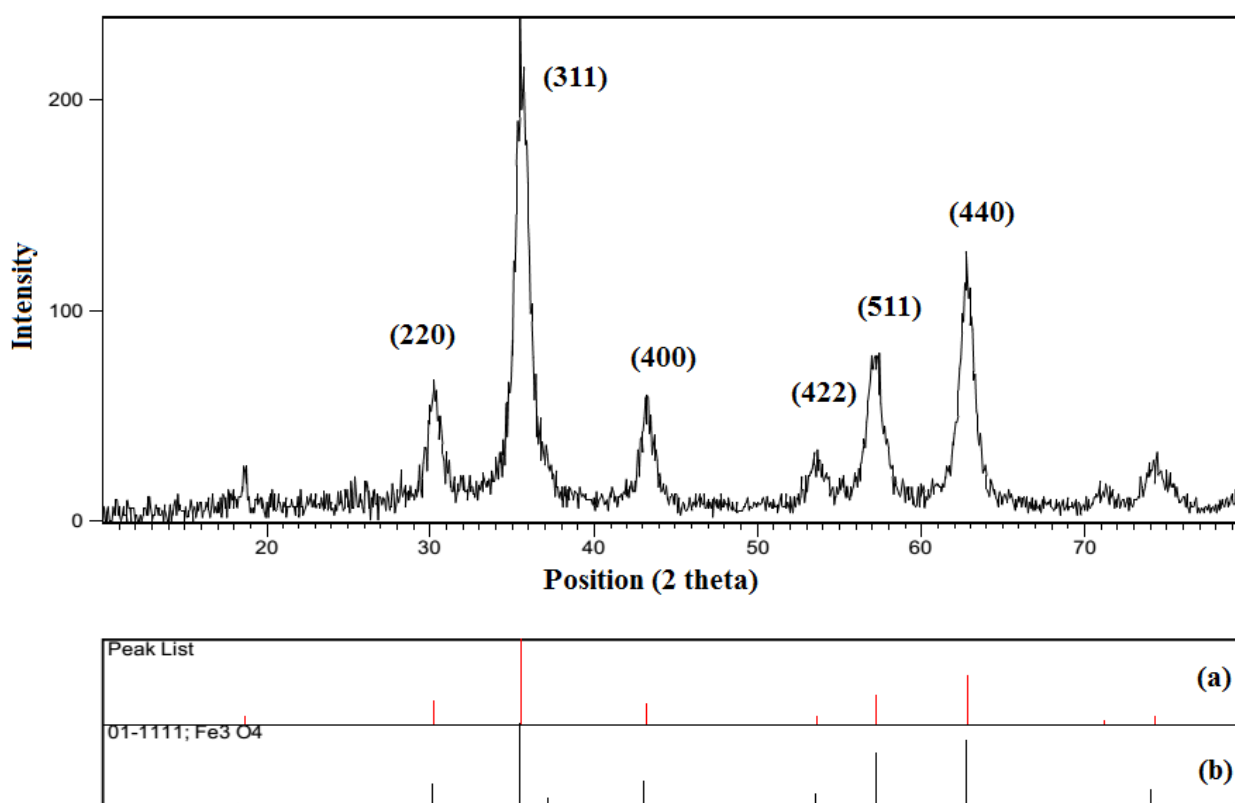
شکل ۲- طیف مادون قرمز (FT-IR) نانو ذره

(a): $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

(b): $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

بررسی پراش پرتو ایکس ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ XRD)

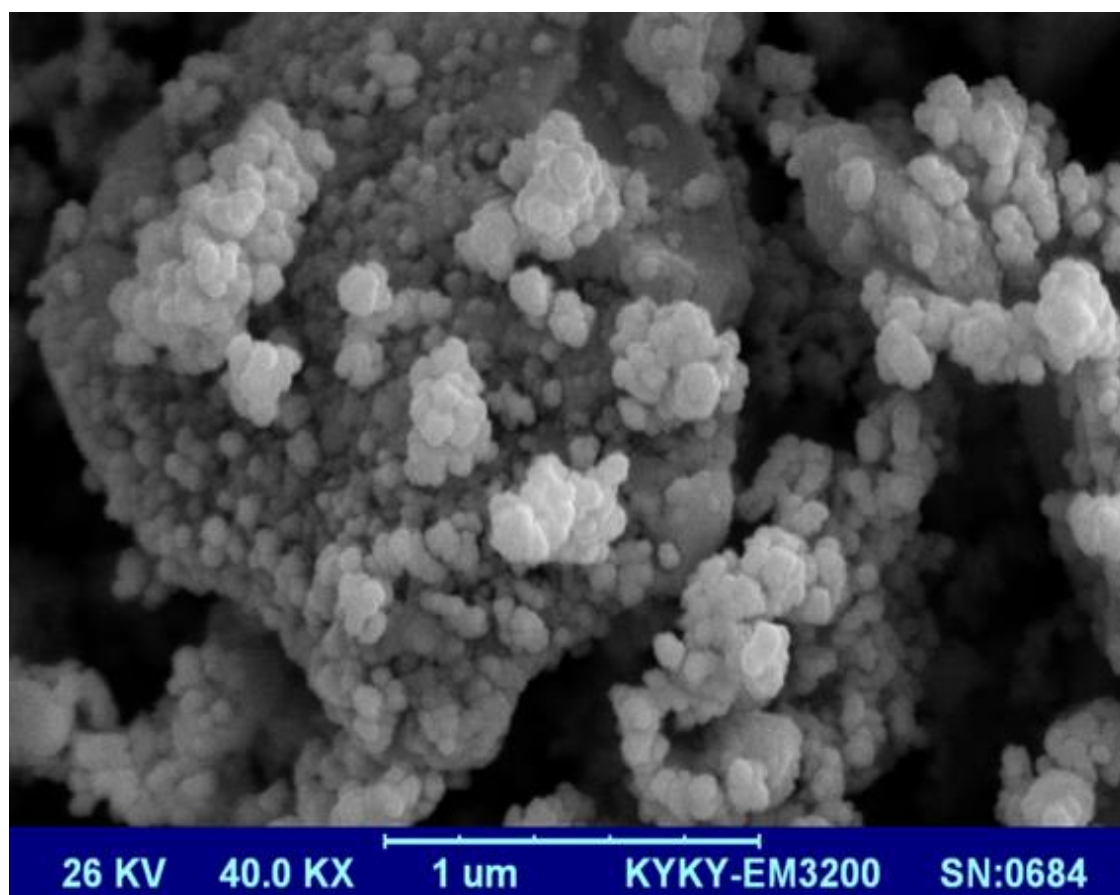
طیف پراش پرتو ایکس $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ در شکل زیر آورده شده است. طیف پراش پرتو ایکس در این ترکیب وجود مگنتیت در ساختار مکعبی در زوایای $29/94^\circ$ ، $35/24^\circ$ ، $42/75^\circ$ ، $52/94^\circ$ و $56/42^\circ$ و $61/86^\circ$ (کارت استاندارد شماره ۰۱-۱۱۱۱) را تایید می‌کند. که مربوط به صفحه‌های بلوری (220) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) می‌باشد. میانگین اندازه‌ی متوسط ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ با استفاده از معادله‌ی شرر با استفاده از صفحه‌ی بلوری (311) محاسبه گردید و میانگین اندازه ذرات 35 نانومتر به دست آمد.



شکل ۳- الگوی XRD (a): $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

بررسی تصویر میکرو سکوپ الکترونی (SEM) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

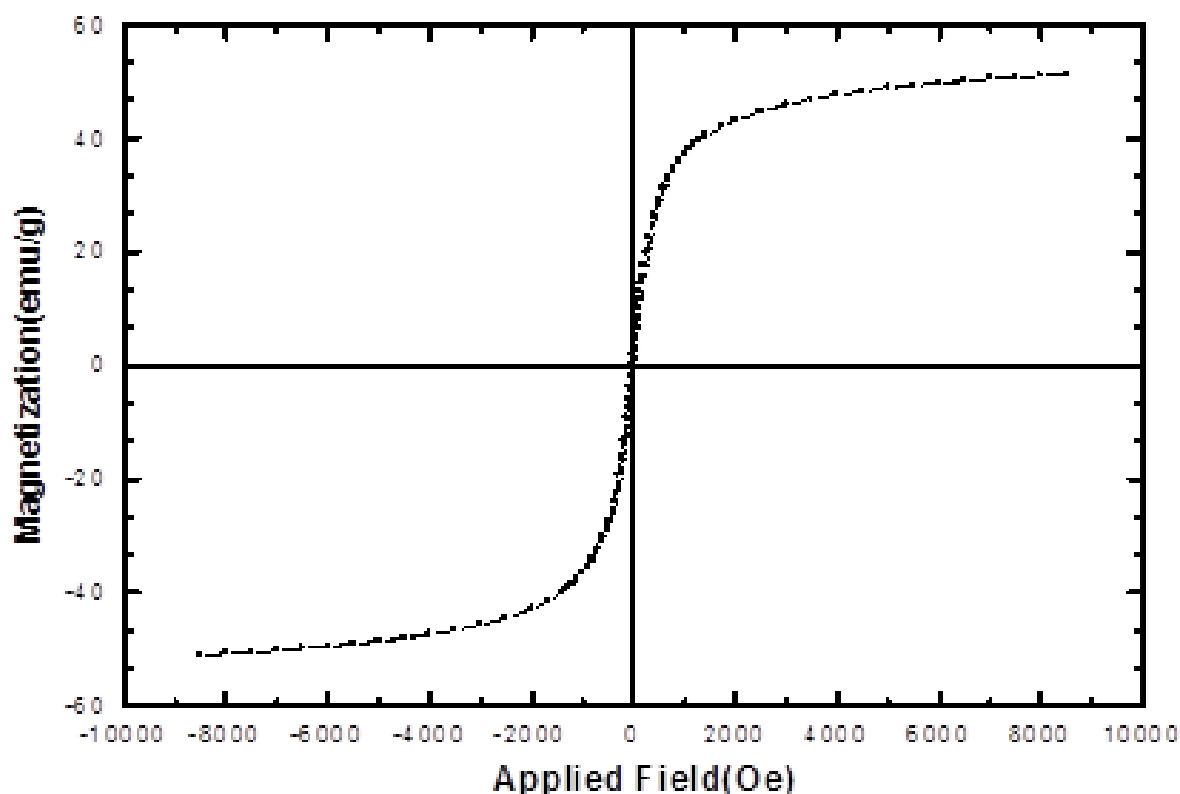
شکل ۴- تصویر SEM نانو ذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ را نشان می دهد. تصویر SEM نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با هیستیدین ذراتی کروی شکل و یکنواخت با اندازه ی ۳۰-۳۵ نانومتر را تایید می کند که این نتیجه نیز با نتیجه حاصل از معادله ی شرر تطابق دارد.



شکل ۴- تصویر SEM از $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

بررسی منحنی های پسماند مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ (VSM)

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با هیستیدین به علت عدم آشکارسازی چرخه ی پسماند الگوبرداری مواد ابر پارامغناطیس را نشان می دهد و مغناطش اشباع آن 54 emu/g می باشد.

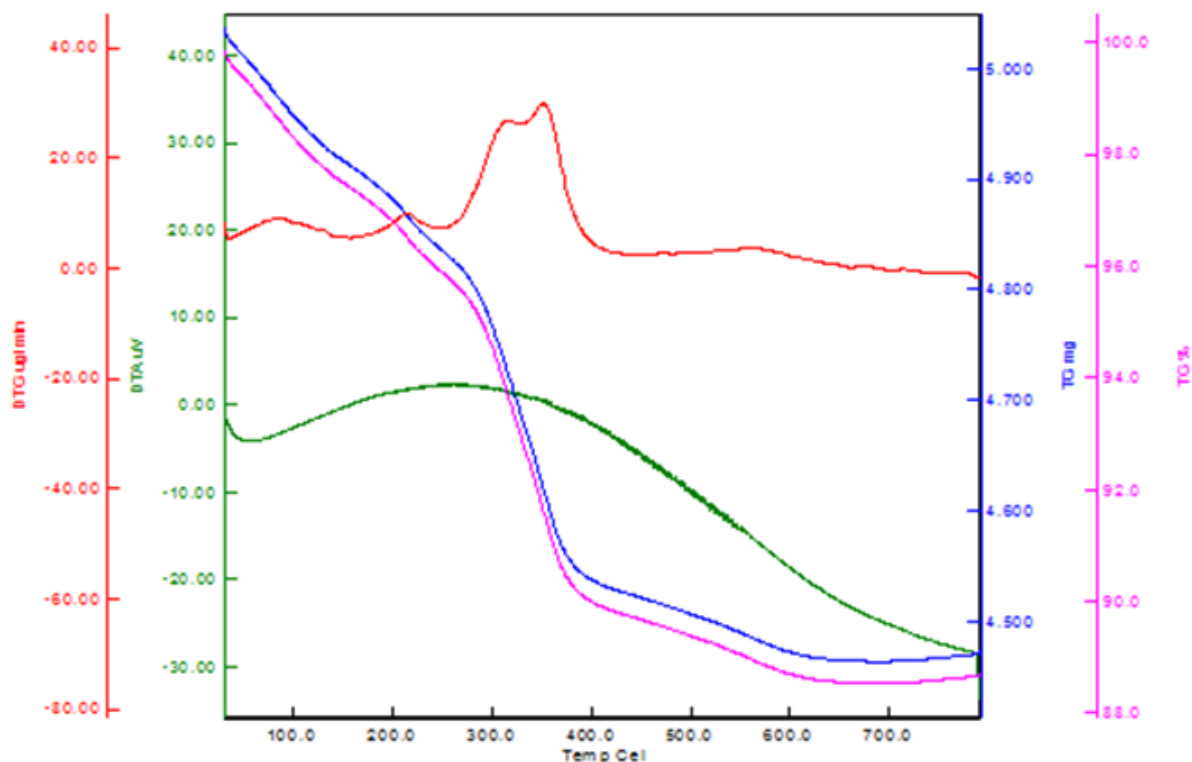


شکل ۵- تصویر VSM از $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

بررسی تجزیه وزن سنجی گرمایی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ (TGA)

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می شود کاهش وزن جزئی تا دمای 200°C مربوط به حذف آب و حلال هایی است که در نانو ذره به دام افتاده اند که معادل ۳ درصد می باشد. همچنین کاهش وزن از دمای $200-800^\circ\text{C}$

مربوط به حذف گروه آلی قرار گرفته بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی است که معادل ۸ درصد بوده و نشان دهنده ی قرار گرفتن 0.52 mmol/g از هیستیدین بر سطح نانوذرات مغناطیسی می باشد.



شکل ۶- الگوی آنالیز وزن سنجی حرارتی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$

بررسی عملکرد نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ به منظور حذف فلزات سنگین از پساب

به منظور بررسی عملکرد نانو ذرات عامل دار شده با هیستیدین، مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب نیروگاه بررسی شد. نتایج حاصله وجود یون های آهن، کرم، نیکل، سرب، مس و روی را در پساب نیروگاه نشان دادند، که در این پژوهش حذف یون های فلزی مس و کرم بررسی شد. در گام نخست نمونه پساب حاوی 10 ppm از یون های فلزات کرم و مس تهیه شدند سپس نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ با غلظت 20 ppm به نمونه های پساب تهیه شده افزوده شد. پس از تنظیم pH، مطابق با روش آزمون استاندارد بین المللی 3111 St. M، غلظت یون های کرم و مس اندازه گیری شد و راندمان جذب مطابق با رابطه (۱) محاسبه شد [۷].

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\%$$

که در رابطه مذکور:

η : بازده جذب نانو جاذب

P_0 : غلظت یون فلزی اولیه در پساب فافد نانو جاذب

p_1 : غلظت یون فلزی در پساب حاوی نانو جاذب

پس از انجام آزمون راندمان جذب نانو جاذب محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است:

جدول ۱- بررسی عملکرد نانو ذرات مغناطیسی به منظور حذف فلزات سنگین از پساب نیروگاه

Heavy Metal	Cr	Cu
Initial Concentration (mg/l)	10	10
Nano inhibitor Concentration (mg/l)	20	20
pH	6	6
Time (min)	30	30
T (°C)	25	25
Concentration after test (mg/l)	1	0.5
η (%)	90	95

نتیجه گیری:

آزمون حذف فلزات سنگین از پساب نیروگاه مورد آزمایش قرار گرفت. همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است استفاده از نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Histidine}$ سبب حذف یون های فلزات سنگین کرم و مس به ترتیب با راندمان ۹۰٪ و ۹۵٪ می شود. مکانیسم پیشنهادی عملکرد نانو جاذب مذکور جهت حذف یون های فلزات سنگین کرم و مس، مکانیسم تشکیل کمپلکس می باشد.

مراجع

- [1] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. BPnnernmann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. SchVth, *Angew. Chem.* 2004, pp.116, 4403; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, pp. 4303.
- [2] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5763; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, pp. 5645.
- [3] D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, pp. 49.
- [4] M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chem. Mater.* 2004, 16, pp. 22.
- [5] A. Lu, E. L. Salabas, F. Schu'th, *Angew Chem Int Ed.* 2007, 46, PP. 1222–1244.
- [6] Z. Rashid, H. Naeimi, A. Zarnani, F. Mohammadi, R. Ghahremanzadeh, *Materials Science and Engineering C*, 2017, 80, PP. 670–676.
- [7] Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, ground water, and industrial wastewater effluents by ion chromatography: Collaborative study. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.* 77:994

معرفی آزمایشگاه مرجع آب و بخار



معرفی آزمایشگاه مرجع آب و بخار

با توجه به نیاز پروژه های تحقیقاتی و صنعت برق به انجام آزمون های مربوط به آب، پساب، رسوب، مواد شیمیایی، رزین ها و... و همچنین لزوم بررسی های باکتریولوژیک آب و پساب آزمایشگاه آب و بخار تاسیس گردیده است. در این آزمایشگاه آزمون ها بر طبق استاندارد های ملی و بین المللی انجام و راه حل های اصلاحی در موارد مربوطه ارائه می گردد. وجود پرسنل مجرب و تجهیزات مناسب در این آزمایشگاه که همواره در طرح های توسعه آزمایشگاه های پژوهشگاه نیرو قرار دارد این آزمایشگاه را به یکی از بهترین آزمایشگاه ها در این حوزه تبدیل نموده است.

آزمایشگاه آب و بخار پژوهشگاه نیرو در فضایی مناسب به صنعت عظیم برق کشور و سایر صنایع خدمات شایان توجهی را ارائه نموده است. این آزمایشگاه قادر است تا بر اساس نیز مندی های کارفرمایان امکانات انجام آزمون را در بسیاری از پروژه های مرتبط برنامه ریزی و فراهم نماید.

این آزمایشگاه کلیه الزامات مربوط به سیستم مدیریت کیفیت بر اساس استاندارد ISO/IEC ۱۷۰۲۵:۲۰۰۵ را پیاده سازی و اجرا نموده است و در دوره اول گواهینامه مربوطه را از مراجع اعتباردهی DAP آلمان اخذ نموده است.

گواهینامه های تأیید صلاحیت

۱- گواهینامه تأیید صلاحیت آزمایشگاه همکار از اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان تهران - سازمان ملی استاندارد ایران

۲- آزمایشگاه مرجع وزارت نیرو و شرکت توانیر

۳- در حال اخذ مجدد گواهینامه استاندارد ISO/IEC ۱۷۰۲۵ دامنه فعالیت

- آزمون های فیزیکی و شیمیایی آب شامل انواع آب خام، آب خنک کن، آشامیدنی و ...
- آزمون های فیزیکی و شیمیایی پساب شامل انواع پساب بهداشتی و صنعتی
- آزمون فیزیکی - شیمیایی و خوردگی ضدیخ
- بررسی مواد مضر در محصولات پلیمری
- کنترل کیفیت مواد شیمیایی بر اساس استاندارد های ملی ایران شامل ضدیخ، کربنات سدیم، نمک طعام، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، آب باطری، کلرور فریک
- تجزیه شیمیایی رسوبات مختلف سیکل آب و بخار شامل رسوبات داخل و خارج لوله های بویلر، رسوبات محفظه احتراق، رسوبات روی پره های توربین، رسوبات داخل لوله های کندانسور، رسوبات روی پره های توربین
- بررسی و مطالعه انواع رزین های مبادله کننده یون مصرفی در نیروگاه ها و تعیین ظرفیت، دانه بندی، کیفیت فیزیکی و شیمیایی آنها
- انجام آزمایش های فیزیکی و شیمیایی مختلف بر روی سوخت های جامد (ذغال سنگ)

معرفی آزمایشگاه مرجع آب و بخار

 Niroy Research Institute			
پژوهشگاه نیرو			
آزمایش های قابل انجام در آزمایشگاه:			
ردیف	عنوان	ردیف	عنوان
۱	اندازه گیری هدایت الکتریکی	۲۹	اندازه گیری قابلیت متیل لورائز
۲	اندازه گیری کل جامدات	۳۰	اندازه گیری دی اکسید کربن آزاد
۳	اندازه گیری کل مواد جامد محلول	۳۱	اندازه گیری کلرید
۴	اندازه گیری مواد معلق کل	۳۲	اندازه گیری کلرآزاد
۵	اندازه گیری جامدات ثابت و فرار	۳۳	اندازه گیری آمونیاک
۶	اندازه گیری مواد قابل ته نشینی	۳۴	اندازه گیری نیترات
۷	اندازه گیری مواد ثابت و فرار در نمونه های جامد و شبه جامد	۳۵	اندازه گیری نیتريت
۸	اندازه گیری دما	۳۶	اندازه گیری اکسیژن محلول
۹	اندازه گیری کدورت	۳۷	pH اندازه گیری
۱۰	اندازه گیری آلومینیم	۳۸	اندازه گیری فسفات
۱۱	اندازه گیری کادمیم	۳۹	اندازه گیری سیلیس
۱۲	اندازه گیری کلسیم	۴۰	اندازه گیری سولفات
۱۳	اندازه گیری کروم	۴۱	اندازه گیری چربی و روغن
۱۴	اندازه گیری مس	۴۲	اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز
۱۵	اندازه گیری سختی کل	۴۳	بوشیمیایی
۱۶	اندازه گیری آهن	۴۴	اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی
۱۷	اندازه گیری سرب	۴۵	اندازه گیری باریم
۱۸	اندازه گیری منیزیم	۴۶	اندازه گیری کروم شش ظرفیتی
۱۹	اندازه گیری منگنز	۴۷	نمونه برداری آب و پساب
۲۰	اندازه گیری جیوه	۴۸	اندازه گیری خوردگی ضدیخ
۲۱	اندازه گیری نیکل	۴۹	آنالیز کلرور فریک
۲۲	اندازه گیری پتاسیم	۵۰	آنالیز سولفات سدیم
۲۳	اندازه گیری نقره	۵۱	آنالیز هیوکلریت کلسیم
۲۴	اندازه گیری سولفات	۵۲	آنالیز سود سوز آور
۲۵	اندازه گیری وانادیم	۵۳	آنالیز اسید کلریدریک
۲۶	اندازه گیری روی	۵۴	آنالیز آب باطری
۲۷	اندازه گیری اسیدیت	۵۵	بررسی مواد مضر در اجزاء اسباب بازی
۲۸	اندازه گیری قابلیت فنل فتالین	۵۵	آنالیز اسید سولفوریک

معرفی آزمایشگاه مرجع آب و بخار

سایر خدمات

این آزمایشگاه همچنین آمادگی انجام خدمات مشاوره ای در زمینه های مرتبط با آب، پساب های صنعتی و بهداشتی، مواد شیمیایی مورد مصرف در سیکل آب و بخار و کنترل تولیدات داخلی را نیز دارد.

با توجه به اینکه این آزمایشگاه دارای گواهینامه تأیید صلاحیت از موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می باشد لذا تولید کنندگان ضدیخ، کریئات سدیم، نمک طعام، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، آب باطری، کلرور فریک جهت تمدید پروانه استاندارد می توانند از خدمات این آزمایشگاه بهره مند گردند.

مشتریان خدمات آزمایشگاهی

- شرکت های تابعه وزارت نیرو (شرکت های مدیریت تولید برق، برق منطقه ای، آب و فاضلاب)
- شرکت های پیمانکار اسید شویی و قلیا شویی نیروگاه ها و صنایع دیگر
- شرکت های طراح سیستم های آب و فاضلاب و تامین کننده تجهیزات مربوطه
- شرکت های تولید کننده و تامین کننده مواد شیمیایی
- شرکت های مشاور
- شرکت های تولید کننده و وادر کننده قطعات پلیمری
- سایر صنایع

