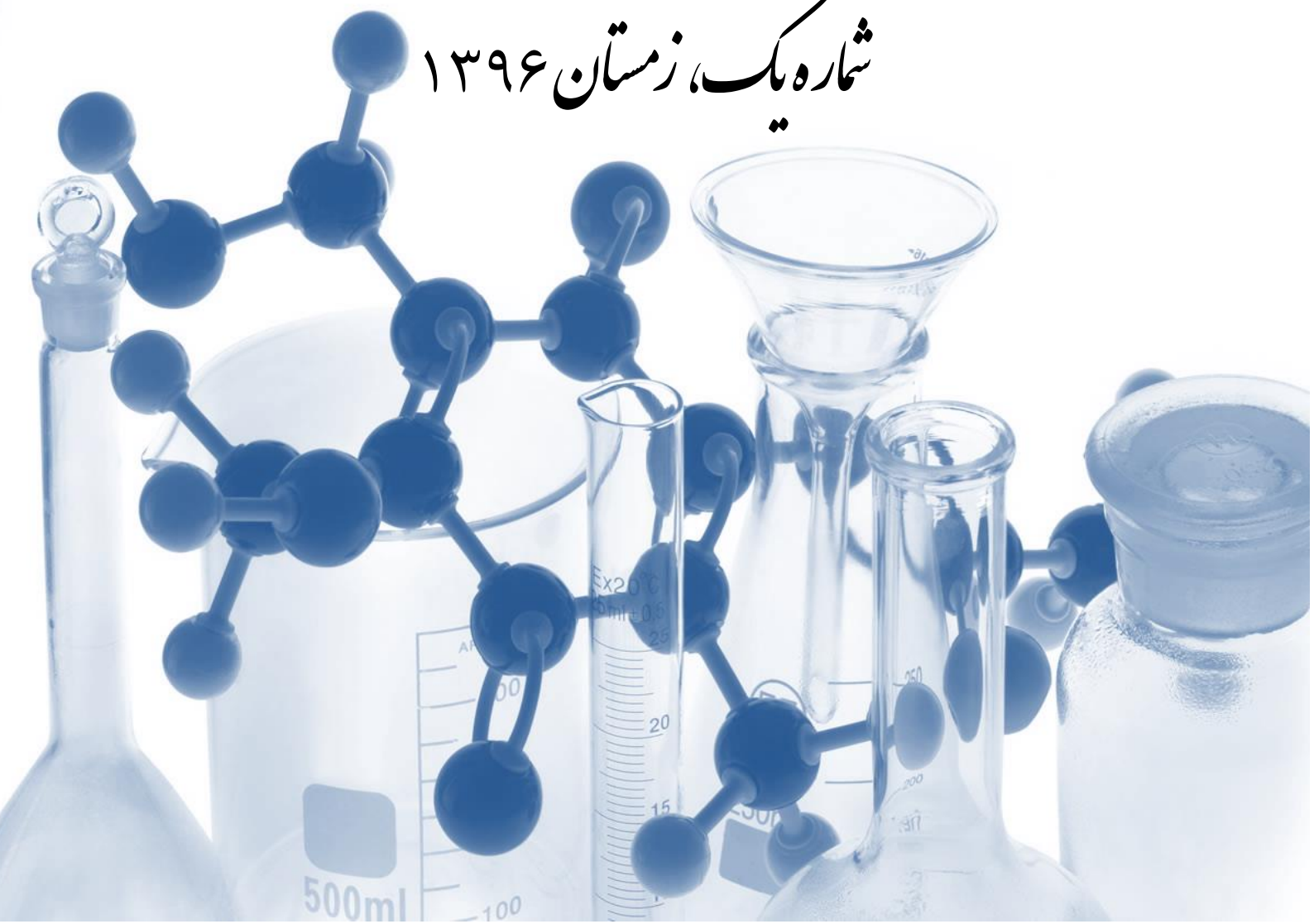




برونداد تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

شماره یک، زمستان ۱۳۹۶



بروندادهای تخصصی

گروه پژوهشی شیمی و فرایند

صاحب امتیاز: پژوهشگاه نیرو

مدیرمسئول: مهندس مهدی صالحی راد

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 ،

دکتر امیرحسین خلیلی گرکانی، مهندس علی

سبزی، مهندس مهدی صالحی راد، دکتر هدی

مولوی، دکتر افسانه سادات لاریمی، مهندس

نفیسه نامجو، دکتر زینب نوروزی تیسه

همکاران معاونت پژوهشی: دکتر مسعود

حسینی، نوشین فرودی

➤ ناشر:

نشانی الکترونیکی: estdept@nri.ac.ir

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای پونک باختری،

پژوهشگاه نیرو، گروه سازه‌های صنعت برق

تلفن: ۰۲۱-۸۸۰۷۹۴۴۶-۸۸۰۷۹۴۴۶

دورنگار: ۰۲۱-۸۸۳۶۱۶۰۳

اعضای هیأت تحریریه:

دکتر امیرحسین خلیلی گرکانی، مهندس علی

سبزی، مهندس مهدی صالحی راد، دکتر هدی

مولوی، دکتر افسانه سادات لاریمی، مهندس

نفیسه نامجو، دکتر زینب نوروزی تیسه

اعضای هیأت داوران:

مهندس سید احمد احمدی ، دکتر امیرحسین خلیلی

گرکانی، مهندس مهدی صالحی راد، دکتر افسانه

سادات لاریمی، دکتر هدی مولوی، 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.

• سخن سردبیر	۱
• بازیابی گازهای فلر به منظور تولید سوخت و انرژی الکتریکی	۲
• بررسی عملکرد نانو بازدارنده کربوکسیلاته به منظور کنترل رسوب گذاری در سیستم خنک کننده آب نیروگاهها	۱۴
• ارزیابی وضعیت کاغذ عایقی ترانسفورماتورهای پیلوت از طریق نشانگر شیمیایی متانول	۲۶
• Grafting of Polymer onto Hydroxyl-Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nano sheets via Surface-Initiated Redox Polymerization: As Thermal-Conducting Nanomaterials	۳۶
• Production of Renewable Fuel through Photoreduction of CO₂ Utilizing Graphene/TiO₂ Nano-Photocatalyst	۴۵
• معرفی آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن گروه پژوهشی شیمی و فرایند	۵۲



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 اولین برون داد تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرایند است که با تلاش پژوهشگران گروه تهیه و گرد آوری 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. به طور کلی محورهای تخصصی گروه پژوهشی شیمی و فرایند عبارت است از:

- ❖ کنترل شیمیایی و تصفیه آب نیروگاه
- ❖ روغن، کاغذ و گازهای عایقی
- ❖ سوخت
- ❖ سامانه های ذخیره کننده انرژی الکتریکی - حرارتی از طریق فرایندهای شیمیایی
- ❖ روانکارها
- ❖ رنگ و پوشش های آلی نوین
- ❖ نانو شیمی

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 برون داد 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 تیشه

گروه پژوهشی شیمی و فرایند



بازیابی گازهای فلر به منظور تولید سوخت و انرژی الکتریکی

امیرحسین خلیلی گرکانی^۱

چکیده:

جمع آوری و سوزاندن گازهای اضافی در فلر به عنوان یکی از ابزارهای ایمنی و کنترل فشار در فرآیندهای نفت، گاز و پتروشیمی شناخته می‌شود. اما این گازها معمولاً از ارزش حرارتی بالایی برخوردار هستند و همچنین از آن‌ها می‌توان به عنوان خوراک در واحدهای صنعتی دیگر به منظور تولید فرآورده‌هایی با ارزش افزوده استفاده کرد، در حالی که سوزاندن آن‌ها سبب انتشار گازهای گلخانه‌ای، انتشار آلاینده‌های هوا، آلودگی صوتی و بوی نامطبوع و به نوعی هدر دادن منابع اقتصادی نیز می‌گردد. با توجه به گزارش بانک جهانی ایران پس از روسیه و عراق، سومین کشور از نظر انتشار گازهای آلاینده ناشی از سوزاندن گاز فلر است. روش‌های گوناگونی به منظور بازیابی گازهای فلر و استفاده مجدد از آن ارائه شده است. در بین این روش‌ها فرآیند مصرف گاز برای تولید انرژی الکتریکی با توجه به دسترسی به دانش فنی و نیاز به هزینه سرمایه‌گذاری کمتر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

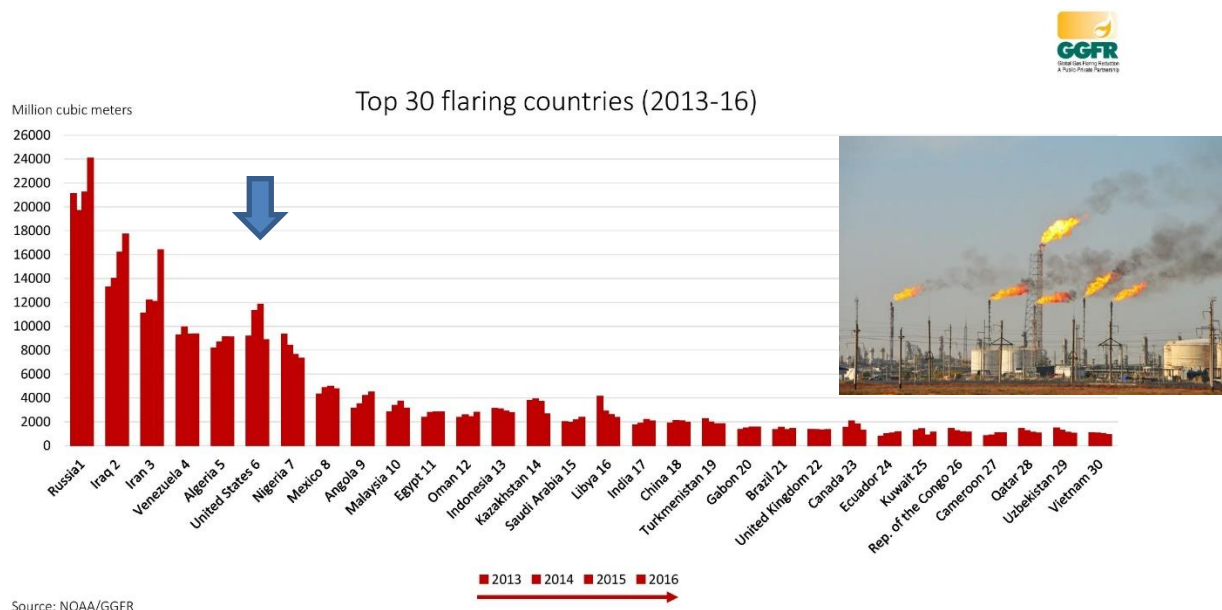
واژگان کلیدی: گاز فلر، تولید انرژی، سوخت

مقدمه:

در اغلب فرآیندهای شیمیایی مانند پالایشگاه‌های نفت، گاز و پتروشیمی، یکی از ابزارهای ایمنی و کنترل فشار، شبکه رهاسازی گازهاست که در آخرین قسمت این شبکه، برج فلر قرار دارد. در این شبکه گازهای اضافی پس از جمع آوری از واحدهای مختلف به سمت برج فلر فرستاده می‌شود تا سوخته شوند. حجم زیادی از این گازها از ارزش سوختی بالایی برخوردار بوده و همچنین در برخی موارد می‌توان از آن‌ها به عنوان خوراک واحدهای مختلف نیز استفاده کرد. سوزاندن این گازها در فلر علاوه بر ایجاد مشکلات زیست محیطی مثل انتشار گازهای گلخانه‌ای، انتشار آلاینده‌های هوا و بوی نامطبوع و آلودگی صوتی، به نوعی هدر دادن منابع اقتصادی نیز به حساب می‌آید.

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

با توجه به گزارش بانک جهانی ایران پس از روسیه و عراق، سومین کشور جهان و دومین کشور در منطقه از نظر انتشار گازهای آلاینده ناشی از سوزاندن گاز فلر در تاسیسات بهره‌برداری صنایع نفت و گاز و همچنین صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی است (شکل ۱).



شکل ۱- رتبه بندی ۳۰ کشور اول از نظر حجم انتشار گازهای فلر [۱]

به منظور استفاده از گازهای همراه نفت و فلر که دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متغیری هستند در ابتدا این گازها باید بازیافت گردند. لذا، یکی از مهم‌ترین اقداماتی که در طرح جامع توسعه پایدار باید مورد توجه قرار گیرد، اهتمام در جمع‌آوری و بازیافت این گازها می‌باشد. مطالعات اولیه در خصوص ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و میزان این گازها، آگاهی از بازار هدف و آشنایی با زیرساخت‌های انتقال اشکال مختلف انرژی در منطقه می‌تواند یاری‌گر انتخاب نحوه بازیابی و بکارگیری گازهای فلر باشد.



وضعیت گاز فلر در ایران

در ایران از قبل از انقلاب تا به امروز بخش عمده‌ای از گازهای همراه نفت سوزانده شده است، به نحوی که در سال ۱۳۹۳ از ۷۷/۵۵ میلیون متر مکعب در روز گاز همراه نفت به میزان ۲۷/۲ میلیون متر مکعب در روز (۳۵٪) از گازهای همراه نفت) سوزانده شده است. میزان گازهای همراه سوزانده شده برای شرکت‌های عملیاتی نفت به ترتیب در شرکت نفت فلات قاره ایران (۶۵٪)، شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب (۲۲٪)، شرکت نفت مناطق مرکزی (۷٪) و شرکت بهره‌برداری نفت و گاز اروندان (۶٪) است [۲]. از این رو، شرکت ملی نفت از اوایل دهه ۸۰ تا به امروز، پروژه‌هایی را در قالب ۸ واحد *NGL*^۱، ایجاد سیستم‌های جمع‌آوری و تزریق گازهای همراه نفت به مخازن نفتی و مزایده فروش گازهای همراه نفت طراحی کرده است. اما با توجه به مشکلاتی چون موانع جغرافیایی، موانع فنی و تکنولوژیکی، موانع اقتصادی، موانع ساختاری و نهادی و موانع قانونی و قراردادی این پروژه‌ها تا کنون پیشرفت معنا داری نداشته‌اند.

در کنار گاز همراه نفت که بخش بالادستی صنعت نفت را تشکیل می‌دهد، بخش پایین دستی که شامل پالایشگاه‌های نفت و گاز و صنایع پتروشیمی می‌شوند نیز از اهمیت خاصی برخوردارند. به عنوان نمونه پالایشگاه‌های پارس جنوبی روزانه حدود ۱۵ میلیون مترمکعب گاز را در فازهای مختلف خود می‌سوزانند. بررسی روند سوزاندن این گازها طبق تراز هیدروکربنی انتشار یافته توسط وزارت نفت، طی دوره زمانی ۱۳۵۷-۱۳۹۰ نشان می‌دهد که طی این دوره حجم گازهای همراه و فلر سوزانده شده در ایران عمدتاً در دامنه ۳۵ تا ۴۵ میلیون متر مکعب در روز در نوسان بوده است [۲].

^۱ Natural Gas Liquid (NGL)

روش‌های بازیابی گاز فلر

روش‌های گوناگونی به منظور بازیابی گازهای فلر و استفاده مجدد از آن ارائه شده است (شکل ۲).

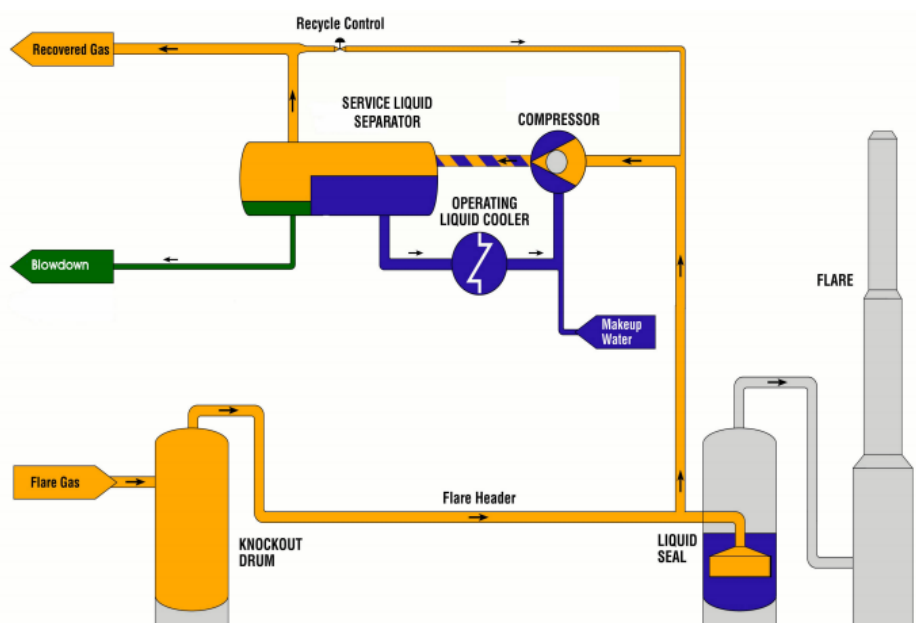


شکل ۲- انواع روش‌های بازیابی و بکارگیری گاز فلر [۳]

بازیابی گاز، افزایش فشار و تزریق

مهمترین نکته در طراحی سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر (مشعل) آن است که حضور سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر در کنار سیستم فلرینگ موجود، خدشه‌ای در عملکرد اضطراری سیستم فلرینگ ایجاد ننماید. عموماً سیستم‌های موجود در پالایشگاه‌ها دارای تجهیزاتی مانند جداکننده دو فازی، کمپرسور و مخزن نگهداری مایعات می‌باشند. بهترین مکان سیستم بازیابی گاز فلر، مابین جداکننده و مخزن ذخیره مایع می‌باشد (شکل ۳). جداکننده دو فازی در واقع به منظور حفاظت سیستم در برابر مایعات موجود در جریان گازهای ارسالی به فلر قرار داد می‌شود و لذا وجود چنین مخزنی قبل از سیستم فلرینگ و هم قبل از سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر مورد نظر ضروری است. مخزن نگهداری مایعات نیز به منظور حفظ فشار مثبت سیستم و جلوگیری از بازگشت شعله

به درون خطوط لوله طراحی شده و حتما قبل از مشعل اصلی سیستم فلرینگ نصب می گردد و لذا سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر می تواند قبل از آن قرار گیرد. به دلیل وجود کمپرسور در سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر توجه به عملکرد و توانایی پاسخگویی مخزن نگهداری مایعات در سیستم کلی بیش از پیش مدنظر قرار می گیرد و لذا میزان ارتفاع مایع موجود در مخزن آن باید به گونه ای تغییر نماید تا در صورت عملکرد کمپرسور در صورت باز ماندن شیر جریان منتهی به مخزن، فشار سیستم همچنان مثبت باقی مانده و مانع مکیده شدن هوا از فلر به داخل سیستم گردد. جریان خروجی از جدا کننده به دو شاخه تقسیم شده که بخش عمده یا تمامی آن به سمت سیستم بازیابی گاز فلر هدایت می شود. جریان گاز ورودی به سیستم بازیابی گاز فلر در قدم اول وارد کمپرسور (قلب عملیات) می گردد.



شکل ۳- نمای کلی سیستم بازیابی گاز فلر [۴]

گاز حاصل از بازیابی می تواند به عنوان خوراک از طریق خط لوله به واحدهای پتروشیمی منتقل گردد و یا پس از شیرین سازی به خط لوله گاز سراسری تزریق شود. همچنین در پالایشگاه های گاز می توان گاز بازیافت



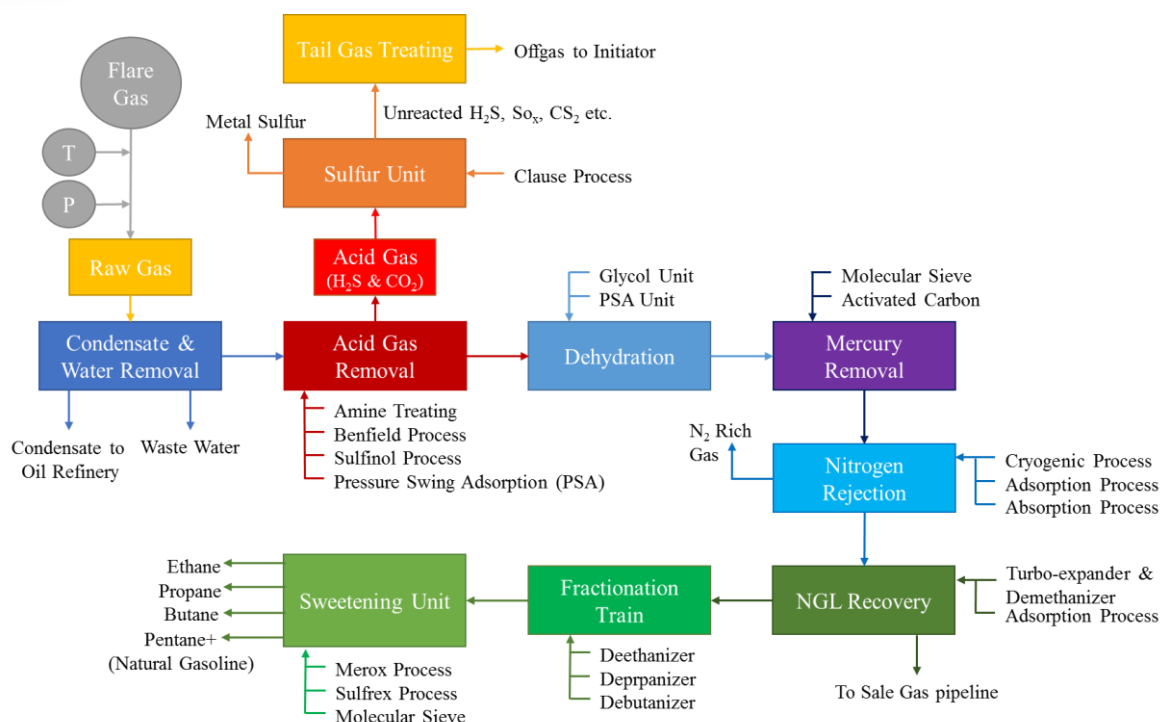
شده را به چرخه‌ی پالایش گاز در پالایشگاه بازگرداند و یا در پالایشگاه‌های نفت به عنوان سوخت گاز در شبکه سوخت پالایشگاه (مانند بویلرها و کوره‌ها) به مصرف رساند.

روش دیگری که برای استفاده از گازهای همراه نفت می‌تواند بکار گرفته شود، تزریق گازهای همراه نفت در مخازن نفتی است. این روش که به منظور بهبود بازیافت نفت و یا حفظ سطح تولید فعلی استفاده می‌شود به عوامل مختلفی از جمله اندازه میدان و تراوایی نفت بستگی دارد و با توجه به تفاوت این مشخصات در میادین مختلف، امکان تزریق گاز به همه میادین وجود ندارد. در صورتی که تزریق گاز موجب حفظ تولید و یا افزایش تولید گردد آنگاه امکان وجود توجیه اقتصادی برای این روش استفاده از گازهای همراه نفت وجود خواهد داشت. البته تزریق مجدد برای پالایشگاه‌های نفت و گاز که معمولاً از میادین نفتی دور می‌باشند کارایی ندارد.

واحدهای NGL:

واحدهای NGL در حقیقت پالایشگاه‌های گاز کوچکی هستند که به منظور فرآوری گازهای همراه نفت احداث می‌شوند و شامل تجهیزاتی برای تقویت فشار، آبزدایی، شیرین‌سازی، استخراج مایعات گازی، جداسازی مایعات گازی و بازاریابی محصولات (امکانات ذخیره‌سازی و بارگیری برای مایعات) می‌باشند. محصولات تولید شده در این فرآیند گاز خشک، اتان، LPG^۱ (ترکیب پروپان و بوتان) و بنزین طبیعی (پنتان و مایعات سنگین‌تر از آن) را شامل می‌گردد.

^۱ Liquefied petroleum gas



شکل ۴- نمای کلی یک واحد NGL

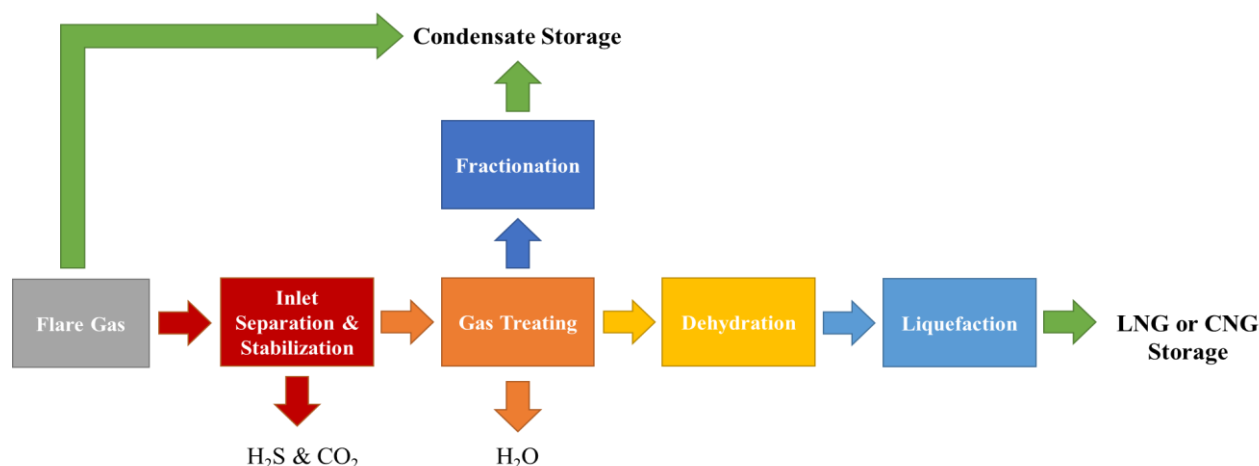
تولید LNG و CNG^۱

تولید LNG روش دیگری برای استفاده از گازهای همراه نفت و فلر است. در این واحد، بعد از فرآورش اولیه گاز (که در آن آب، دی اکسیدکربن و ترکیبات سولفور حذف می‌شوند) و جداسازی مایعات، گاز سبک حاصله که شامل بیش از ۹۰٪ متان است، در واحدهای مایع‌سازی (متراکم‌سازی گاز به نسبت ۶۰۰ به ۱) به صورت مایع تبدیل خواهد شد. در این روش گاز در دمای 162°C - و فشار اتمسفر مایع در مخازن ذخیره می‌شود تا پس از حمل در محل مصرف دوباره بصورت گاز در آید. روش دیگر برای استفاده از گازهای همراه نفت، بکارگیری تکنولوژی CNG می‌باشد. CNG از طریق متراکم‌سازی گاز به کمتر از ۱ درصد حجمش تولید می‌شود. در این

^۱ Liquefied natural gas

^۲ Compressed natural gas

روش از مخازن تحت فشار (۲۵-۲۰ مگا پاسکال) برای ذخیره و انتقال مایعات گازی بهره گرفته می‌شود. مهمترین چالش در این دو روش هزینه سرمایه‌گذاری بالای مورد نیاز و انتقال به بازار مصرف است که بیشترین هزینه را به خود اختصاص می‌دهد.



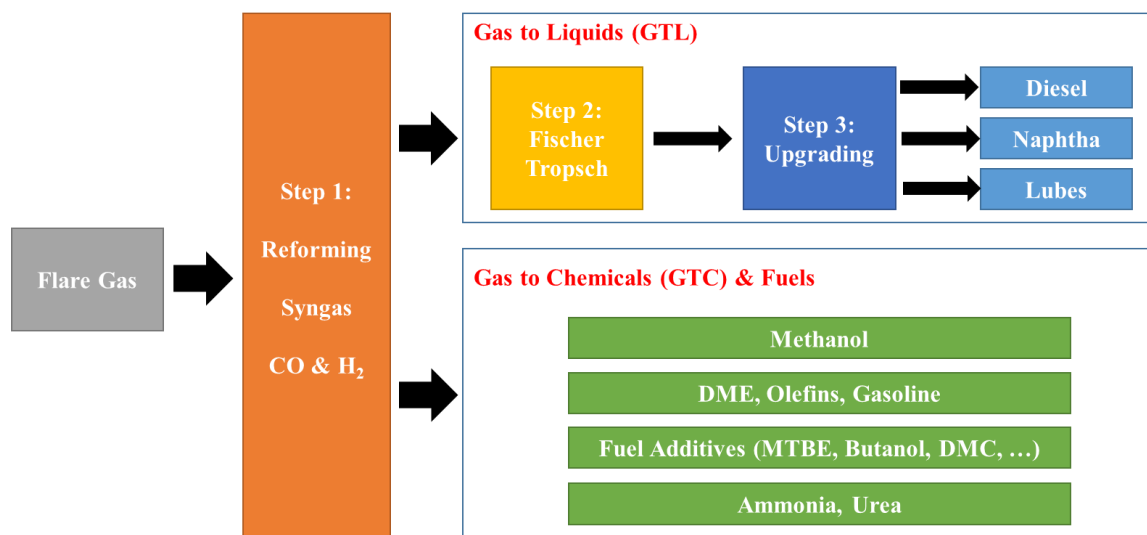
شکل ۵- روند تولید *LNG* و *CNG* از گاز فلر [۴]

فرآیند *GTL*^۱ و تولید سوخت‌های مایع:

فناوری تبدیل گاز طبیعی به فرآورده‌های مایع به فرآیندی کاتالیستی اطلاق می‌شود که می‌تواند از گاز طبیعی فرآورده‌هایی با ارزش افزوده همچون دیزل، نفتا، دی متیل اتر و ... تولید نماید. در این فرآیند نیز پیش از هرچیز باید آلاینده‌هایی همچون H_2S و CO_2 که می‌توانند سبب مسمومیت کاتالیست‌های مورد استفاده گردند، حذف شوند. به همین دلیل فرآیند شیرین‌سازی در این روش نیز بکار گرفته می‌شود. سپس گاز سنتز از واکنش گاز با بخار آب و اکسیژن در راکتور فرمینگ تولید می‌گردد. پس از آن در راکتور فیشر-تروپش محصولات اولیه تولید می‌گردد که با روش‌های معمول پالایشگاهی همچون تقطیر و کراکینگ می‌توان محصولات با ارزشی مانند دیزل،

^۱ Gas to liquids

نفتا و روانکارهای صنعتی را بدست آورد. واحدهای GTL سرمایه‌بری بالایی داشته‌مهندس نفیسه نامجو، و در صورت وجود ظرفیت‌های بالای گاز همراه مورد استفاده قرار می‌گیرند.

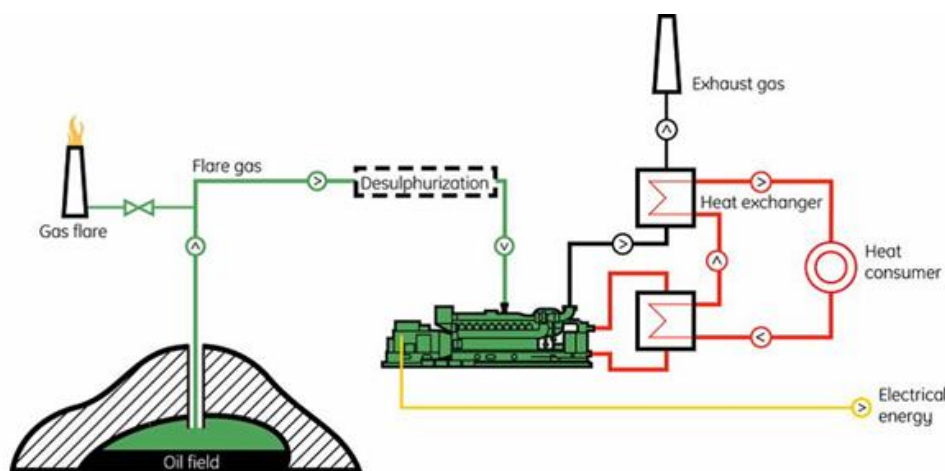


شکل ۶- روند تولید سوخت‌های مایع از گاز فلر [۴]

تولید انرژی الکتریکی:

به کمک تکنولوژی مولدهای مقیاس کوچک و سیستم بازیابی گازهای ارسالی به فلر در پالایشگاه‌های نفت و گاز، صنایع پتروشیمی و همچنین گازهای همراه، می‌توان در میادین نفتی انرژی الکتریکی تولید نمود. پیرو این فرآیند آلودگی ناشی از سوختن گازها نیز بطور بسیار محسوسی کاهش خواهد یافت. سیستم تولید انرژی الکتریکی از گازهای فلر علاوه بر این مزایای دیگری نیز دارد که از آن جمله می‌توان به کاهش هزینه سوخت مصرفی، کاهش شعله آشکار - کاهش مصرف و هزینه تأسیسات مرتبط با سیستم فلر و ... اشاره نمود. براساس گزارش بانک جهانی [۳] هزینه سوخت به منظور تولید هر $MMBtu$ برق از گاز همراه میادین نفتی حدود ۲۵ درصد توان مشابه حاصل از مصرف گاز طبیعی در نیروگاه‌هاست.

محاسبات نشان می‌دهد که با استفاده از هر متر مکعب گاز فلر می‌توان ۶/۳ کیلووات در ساعت برق تولید کرد [۲]. برای استفاده از حجم‌های پایین گازهای همراه نفت و فلر، تولید برق (و یا گرما و آب شیرین) برای استفاده محلی از توجیه‌پذیری و جذابیت اقتصادی قابل قبولی برخوردار است. همچنین استفاده از میکروتوربین‌ها باعث افزایش میزان بهره‌وری و کاهش آلودگی شده و از آنجا که دارای وزن کم و قابل حمل هستند، برای استفاده در مناطق حفاری و سکوها بسیار مناسبند. همچنین میکروتوربین‌ها توانایی کارکرد با سوخت‌های مختلف، از جمله گاز ترش را دارند. تولید برق برای فروش به شبکه سراسری و ساخت نیروگاه‌های سیکل ترکیبی نیز تنها برای استفاده از گازهای فلر با حجم بالا توجیه‌پذیر است.



شکل ۷- شمای کلی فرایند تولید انرژی الکتریکی از گاز فلر

طراحی و بررسی سیستم تولید انرژی الکتریکی شامل آنالیز گازهای فلر، فشرده سازی و آماده‌سازی گاز فلر، انتقال گاز بازیافتی به واحدهای تولید برق و طراحی و انتخاب واحد تولید برق است. از آنجا که مشخصات جریان گاز خط لوله اصلی سیستم فلر از جمله شدت جریان، دما، فشار و ترکیب درصد و ... بشدت متغیر می‌باشد لذا

نیاز به یک الگوی خاص جریان و خواص آن مورد نیاز خواهد بود تا مقدار حداقل مشخصات گاز مورد نیاز برای سیستم تولید برق مشخص گردد. براساس مطالعات انجام گرفته بر روی پالایشگاه‌های گاز همچون فراشبند [۵] و پارس جنوبی [۶]، تولید انرژی الکتریکی به عنوان گزینه برتر چه از لحاظ هزینه سرمایه‌گذاری و چه به دلیل سودآوری و دوران بازگشت سرمایه شناخته می‌شود.

نتیجه‌گیری

امروزه با گسترش صنعت پالایش و فراوری نفت و گاز در کشور و با توجه به اینکه ایران در میان تولید کنندگان آلاینده‌های هیدروکربنی ناشی از سوزاندن گاز در فلر، رتبه سوم را در جهان دارا می‌باشد، تدوین یک برنامه جامع و اجرای پژوهش‌هایی در راستای کاهش این معضل امری ضروری است. راه حل‌های گوناگونی به منظور بازیابی گازهای فلر و استفاده مجدد از آن ارائه شده است. در بین روش‌های ارائه شده برخی از آن‌ها همچون فشرده‌سازی به صورت *LNG* و *CNG* در بحث ذخیره‌سازی انتقال به بازار مصرف دارای مشکل است. تبدیل کاتالیستی در فرآیند *GTL* با وجود راه‌اندازی اولین نمونه در برزیل در سال ۲۰۱۱ همچنان در حال توسعه و تحقیق است و همچنین هزینه سرمایه‌گذاری زیادی نیز نیاز دارد. تزریق مجدد به میادین نیز معمولاً برای گازهای فلر که دارای آلاینده‌های فراوان هستند پیشنهاد می‌شود و همچنین هزینه کمپرسور مورد نیاز در این پروژه‌ها معمولاً بالا است؛ البته تزریق مجدد برای پالایشگاه‌های نفت که معمولاً از میادین نفتی دور می‌باشند کارایی ندارد. در بین این روش‌ها فرآیند تبدیل گاز به انرژی الکتریکی با توجه به ساده‌تر بودن و نیاز به هزینه سرمایه‌گذاری کمتر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این روش می‌تواند به صورت تولید انرژی الکتریکی در نیروگاه و یا تولید انرژی الکتریکی با استفاده از مولدهای پراکنده صورت بگیرد.

مراجع

[1] <http://worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction#7>

[۲] موسسه مطالعات بین‌المللی انرژی، ترازنامه هیدروکربوری کشور سال ۱۳۹۲، معاونت برنامه‌ریزی و نظارت بر منابع

هیدروکربوری.

[3] Ojjiagwo E., Oduoza C.F., Emekwurua N. Economics of gas to wire technology applied in gas flare management. Engineering Science and Technology, an International Journal 19, 2109–2118 (2016).

[4] Svensson B. Methane Expo, Best practices for evaluating and reducing emissions from oil and gas production an evaluation of Flare Gas Reduction Opportunities.) Adapted from material prepared for GGFR by Shell International Exploration and Production). March 12-15, (2013).

[5] Rahimpour M.R., Jokar S.M. Feasibility of flare gas reformation to practical energy in Farashband gas refinery: No gas flaring. Journal of Hazardous Materials 209-210, 204-217 (2012).

[6] Saidi M., Siavashi F., Rahimpour M.R. Application of solid oxide fuel cell for flare gas recovery as a new approach; a case study for Asalouyeh gas processing plant, Iran. Journal of Natural Gas Science and Engineering 17, 13-25 (2014).

ارزیابی وضعیت کاغذ عایقی ترانسفورماتورهای پیلوت از طریق نشانگر شیمیایی متانول

نویسنده: هدی مولوی^۱، عباس یوسفپور^۲، نعیم حسنی^۳، اکبر میرمصطفی^۴، سپیده حامدی^۵

چکیده:

افزایش تدریجی زمان بهره‌برداری، قابلیت اطمینان ترانسفورماتورها کاهش و احتمال بروز خرابی افزایش می‌یابد. سیستم عایقی روغن-کاغذ، به عنوان مهمترین بخش از عایق داخلی ترانسفورماتور، تعیین کننده قابلیت اطمینان عملکردی ترانسفورماتورها می‌باشد. در نتیجه ارزیابی وضعیت سیستم عایقی به صورت منظم و دقیق به کاهش بروز خرابی و افزایش قابلیت اطمینان عملکرد ترانسفورماتور منجر شده و امکان بهره‌برداری بهینه از تجهیز را فراهم می‌آورد. یکی از روش‌های ارزیابی، اندازه‌گیری محصولات حاصل از خرابی کاغذ از طریق آنالیز روغن ترانسفورماتور است که می‌تواند اطلاعاتی را در ارتباط با وضعیت کاغذ عایقی بدون انجام آزمون‌های مخرب و یا خارج از مدار نمودن ترانسفورماتور در اختیار قرار دهد. نشانگرهای شیمیایی شامل اکسیدهای کربن، ترکیبات خانواده فوران و متانول می‌باشند که در این میان، متانول به عنوان نشانگری نوین در سال ۲۰۰۷ مطرح گردیده است. بر اساس مطالعات و تحقیقات گسترده صورت گرفته بر روی این نشانگر، می‌توان از طریق اندازه‌گیری میزان متانول در روغن عایقی وضعیت کاغذ عایقی ترانسفورماتورها را، صرفنظر از نوع طراحی ترانسفورماتور، سیستم تنفس آن، نوع روغن عایقی و نوع کاغذ عایقی، تعیین نمود. مقاله حاضر، بخشی از پروژه تحقیقاتی است که در پژوهشگاه نیرو بر روی نشانگر متانول صورت پذیرفته است. در این تحقیق، وضعیت کاغذ عایقی ترانسفورماتور از طریق تخمین درجه پلیمریزاسیون کاغذ بر مبنای نشانگر رایج فوران و همچنین بر اساس نشانگر نوین متانول مورد ارزیابی قرار گرفته است. سپس نتایج تخمینی حاصل از این دو نشانگر با یکدیگر و همچنین با مقادیر درجه پلیمریزاسیون واقعی کاغذ مقایسه شده اند.

کلیدواژه: ارزیابی وضعیت؛ ترانسفورماتور؛ کاغذ عایقی؛ نشانگر شیمیایی؛ متانول؛ فوران

- ۱- کارشناس پژوهشی گروه شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، پست الکترونیک: hmolavi@nri.ac.ir
- ۲- کارشناس پروژه‌ای گروه شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، پست الکترونیک: ab.yousefpour@gmail.com
- ۳- شرکت مهندسی تعمیرات انتقال نیرو
- ۴- شرکت پالایش روغن‌های صنعتی زنگان
- ۵- هیات علمی دانشکده مهندسی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

مقدمه

امروزه ترانسفورماتورهای قدرت یکی از مهمترین و ضروریترین تجهیزات در صنعت برق محسوب می‌شوند و در سراسر جهان از آنها به منظور انتقال و توزیع برق با ولتاژ بالا در طول مسیرهای طولانی استفاده می‌شود. با توجه به قیمت بسیار بالا و همچنین نقش کلیدی ترانسفورماتورها در شبکه برق، عملکرد مداوم و مناسب آنها بسیار مهم محسوب می‌شود [۱]. از آنجایی که ترانسفورماتور شامل اجزاء بسیار زیادی است، خرابی این تجهیز لزوماً به معنی کاهش استحکام در تمامی اجزاء آن نیست، بلکه به معنی خرابی ضعیف‌ترین جزء آن است که برای عملکرد ترانسفورماتور نقشی حیاتی دارد [۲]. در طی عملکرد ترانسفورماتور، سیستم عایقی، که شامل روغن و کاغذ است، به صورت فرایندی پیوسته و آهسته دچار فرایند پیری می‌شود. امکان تعویض کاغذ عایقی فرسوده ترانسفورماتور بدون انجام تعمیرات اساسی سیم پیچی تجهیز ممکن نیست. این در حالی است که امکان تعویض و یا تصفیه روغن عایقی در صورت لزوم، به آسانی فراهم است. بنابراین سیستم عایقی جامد یک ترانسفورماتور، تعیین کننده طول عمر آن می‌باشد [۳].

در حال حاضر، آزمون‌های مختلفی شامل آزمون‌های الکتریکی، مکانیکی و شیمیایی به منظور ارزیابی سیستم عایقی ترانسفورماتورهای قدرت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در سال‌های اخیر، به کمک فنون نوین در تشخیص عیب و پایش وضعیت ترانسفورماتورها، امکان تعیین عمر باقیمانده ترانسفورماتورها با دقتی در حدود ۳-۵ سال وجود دارد [۴]. بکارگیری روش‌های ارزیابی سیستم عایقی روغن-کاغذ، می‌تواند در تعیین دقیق میزان قابلیت اطمینان ترانسفورماتور و تضمین عملکرد ایمن و پایدار آن مفید بوده و از بروز نقص ناگهانی در یک ترانسفورماتور در حال کار جلوگیری نماید. یکی از این روش‌ها، اندازه‌گیری محصولات حاصل از خرابی کاغذ از طریق آنالیز روغن ترانسفورماتور است که اطلاعاتی در ارتباط با وضعیت کاغذ عایقی، بدون انجام آزمون‌های مخرب و یا خارج از مدار نمودن ترانسفورماتور، در اختیار قرار می‌دهد [۳].

در میان روش‌های شیمیایی، آنالیز گازهای محلول به عنوان یک روش تشخیصی برای تعیین نقص‌های ابتدایی مورد پذیرش و تأیید جهانی است. این روش غیر مخرب بوده و به آسانی برای یک ترانسفورماتور در حال کار قابل اجرا می‌باشد [۵]. در میان گازهای محلول، از نسبت CO/CO_2 به منظور ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور استفاده می‌شود. شایان ذکر است که استانداردهایی نظیر $IEEE\ C57.104$ [۶] و $FIST\ 3-31$ [۱۰] به تفسیر نتایج با استفاده از این نشانگر پرداخته‌اند. با این حال، تشخیص وضعیت عایقی کاغذ با استفاده از نسبت CO/CO_2 قابل اعتماد نیست، چراکه ممکن است اکسیدهای کربن از اکسیداسیون ترکیبات روغنی در طولانی مدت تولید شود یا به عنوان محصول نشت اتمسفری موجود باشند [۶، ۷].

در حال حاضر از ترکیبات خانواده فوران به صورت گسترده برای ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور استفاده می‌شود. ترکیبات فوران محصولات اصلی تخریب کاغذ عایقی سلولوز هستند و در روغن‌های عایقی ترانسفورماتورهای در حال کار یافت می‌شوند. به منظور مشخص کردن تخریب حرارتی کاغذ عایقی، ترکیبات فورانی که بیشتر به دلیل اکسیداسیون کاغذ و فرایندهای هیدرولیز تولید می‌شوند، مستقیماً از روغن استخراج می‌شوند. غلظت فوران در روغن ترانسفورماتور به نسبت جرمی بین روغن و سلولوز، و سرعت تولید آن به میزان پیوندهای شکسته شده گلیکوزیدی وابسته است [۶].

تعداد بشمارای معادله در جهت ایجاد ارتباط مابین غلظت فورفورال ($2-FAL$) و درجه پلیمریزاسیون (DP) کاغذ پیشنهاد گردیده‌اند [۲]. در اکثر روابط پیشنهادی، غلظت لگاریتمی $2-FAL$ با DP کاغذ رابطه‌ای از درجه اول دارد، هرچند توضیح فیزیکی چنین رابطه‌ای هنوز مشخص نیست.

رسم DP کاغذ بر حسب غلظت لگاریتمی $2-FAL$ براساس روابط فوق الذکر در یک نمودار، پراکندگی زیاد داده‌ها حاصل می‌گردد. این امر نشان می‌دهد که بکارگیری روابط پیشنهادی توسط محققین مختلف (بر

اساس آزمایشات پیرسازی) به منظور ارزیابی وضعیت کاغذ در یک ترانسفورماتور در حال کار، باید با احتیاط فراوان صورت پذیرد، چرا که شرایط پیری واقعی می تواند به میزان قابل توجهی متفاوت از شرایط آزمایشگاهی باشد. علاوه بر این، غلظت *2-FAL* در روغن می تواند تحت تأثیر پدیده جزءبندی متغیر باشد. در نتیجه بکارگیری مستقیم روابط پیشنهادی در یک ترانسفورماتور در حال کار می تواند به بروز خطا در ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور منجر شود.

از سوی دیگر، ترکیبات فوران از لحاظ شیمیایی در روغن با گذشت زمان پایدار نیستند و گرما، رطوبت و اکسیژن اضافی سبب تسریع تخریب این ترکیبات می شود. مشاهده شده است که کاغذهای بهبود یافته در مقایسه با کاغذ عایقی استاندارد، ترکیبات فورانی با مقدار و منحنی توزیع متفاوت تولید می کنند [۸]. همچنین، مشتقات ترکیبات فوران در مراحل اولیه فرایند پیری کاغذ تولید نمی شوند [۹]. به عبارتی تشخیص مراحل ابتدایی شروع پیری کاغذ به دلیل ارتباط غیرخطی بین *2-FAL* و *DPV* و همچنین به دلیل نقش همی سلولوزها در تشکیل *2FAL* دشوار است [۷].

هرچند که استانداردهایی نظیر *FIST 3-31* و *IEC 60599* [۱۱] به مبحث بکارگیری نشانگرهای خانواده فوران به منظور ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور پرداخته اند، ولی بنا به دلایل فوق الذکر بکارگیری این نشانگر خالی از اشکال نیست.

در راستای بکارگیری ترکیبات شیمیایی حاصل از پیری کاغذ به عنوان نشانگری در ارزیابی وضعیت کاغذ عایقی، تحقیقات مهمی برای شناسایی نشانگرهای جدید پیری کاغذ از سال ۲۰۰۱ در موسسه تحقیقاتی *Hydro-Quebec* آغاز شد. آزمون های پیری روی سیستم های روغن/کاغذ نشان داد که رابطه ای مابین گسستن پیوندهای ۴-۱-بتا گلیکوزیدی موجود در سلولوز (دی پلیمریزاسیون کاغذ) و تولید گونه های ویژه در روغن

وجود دارد [۸]. در طول آزمایش‌های پیری حرارتی روی سیستم‌های روغن/کاغذ، مولکول‌های متعددی با اهمیت تشخیصی بالقوه مانند استالدهید، استون، متانول، بوتانول، ۲-بوتانول، اتانول، کربن دی سولفید شناسایی شدند. لیکن با توجه به اینکه تعدادی از این ترکیبات محصولات جانبی حاصل از اکسیداسیون روغن نیز بودند، تنها چند مولکول خاص شامل استون، متانول، بوتانول و اتانول برای آزمایش‌های بیشتر انتخاب شدند. پایداری این ترکیبات در دماهای مختلف ارزیابی شد که در این ارزیابی، متانول بالاترین پایداری را نشان داد. بنابراین متانول به منظور پایش دی پلیمریزاسیون کاغذ مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفت [۷، ۱۲].

نتایج مطالعات مختلف نشان داد که متانول تنها در نتیجه تجزیه سلولوز (نه در اثر تجزیه ترکیبات همی سلولوز) تولید شده و همچنین این ترکیب بر خلاف فوران‌ها، از لحاظ شیمیایی در روغن در شرایط متداول عملکرد ترانسفورماتور و در مدت کارکرد آن پایدار است [۵]. به علاوه تشکیل متانول تنها به دلیل خرابی کاغذ می‌باشد، در واقع این ترکیب به دلیل اکسیداسیون روغن تولید نمی‌گردد [۷]. همچنین، این امر ثابت شده است که متانول از هر دو نوع کاغذ استاندارد و کاغذ کرافت بهبود یافته حرارتی در شرایط پیری متفاوت تولید می‌شود. به دلیل وجود یک رابطه خطی بین DP و تشکیل متانول حتی در مرحله ابتدایی پیری (در اثر اولین تنش حرارتی بر روی کاغذ)، متانول یک ترکیب شیمیایی مطلوب برای نمایش پیری کاغذ است و می‌تواند تخمین ساده‌تری از پایان عمر ترانسفورماتور ارائه دهد [۵، ۷].

در حال حاضر، دو شرکت بزرگ *Hydro-Quebec* کانادا و *Electricite De France* فرانسه از این نشانگر برای تخمین عمر باقیمانده و تشخیص پیری غیر عادی سلولوز استفاده می‌کنند [۱۳]. همچنین، آزمایشگاه‌های *Laborelec* بلژیک و *Sea Marconi Technologies* ایتالیا از معدود آزمایشگاه‌هایی در جهان هستند که روش نوین بر پایه نشانگر متانول را به منظور ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور توسعه داده و خدمات آن را ارائه می‌دهند.



در همین راستا، مطالعه تحقیقاتی به منظور فراهم سازی امکان بکارگیری نشانگر نوین متانول در ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور در پژوهشگاه نیرو در مراحل پایانی انجام است. نتایج حاصل از تحقیق مذکور برای ارزیابی وضعیت شش ترانسفورماتور پایلوت مورد استفاده قرار گرفته است که در این مقاله به بحث و بررسی آنها پرداخته خواهد شد.

آزمایشات پیرسازی شتاب یافته

به منظور دستیابی به داده‌های لازم در ارتباط با ارزیابی وضعیت کاغذ ترانسفورماتور از طریق نشانگر متانول، طراحی آزمایشات پیرسازی تسریع یافته صورت پذیرفت. آزمایشات در محفظه‌هایی مخصوص حاوی روغن، کاغذ و ورقه‌های مس با نسبت‌های وزنی معین و در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس بدون هیچگونه تماس با هوا انجام گردید. پس از پایان آزمایشات، نمونه‌های روغن و کاغذ بر اساس دستورالعمل‌های معتبر مورد آنالیز قرار گرفتند. در ادامه، با استفاده از داده‌های حاصله از آنالیز نمونه‌های روغن و کاغذ، رابطه‌ای کلی برای تخمین میزان DP کاغذ بر حسب میزان متانول، فوران و آب ارائه گردید. سپس، با توجه به نقش موثری که دمای روغن ترانسفورماتور بر نشانگرهای پیری کاغذ و تعادل ترمودینامیکی آنها در فازهای بخار، مایع و جامد دارد، به بررسی تأثیر دما بر میزان نشانگرهای متانول، آب و فوران پرداخته شد و در پایان رابطه‌ای کلی به همراه تصحیح دمایی پیشنهاد گردید.

شایان ذکر است که امکان ارائه رابطه‌ها با توجه به محرمانه بودن آنها وجود ندارد.

نمونه برداری و آنالیز

همانطور که پیشتر اشاره شد، شش دستگاه ترانسفورماتور پایلوت جهت نمونه‌برداری از روغن و کاغذ آنها انتخاب شدند. نمونه برداری از روغن ترانسفورماتورهای پایلوت دو تا سه روز قبل از تاریخ اورهال، توسط

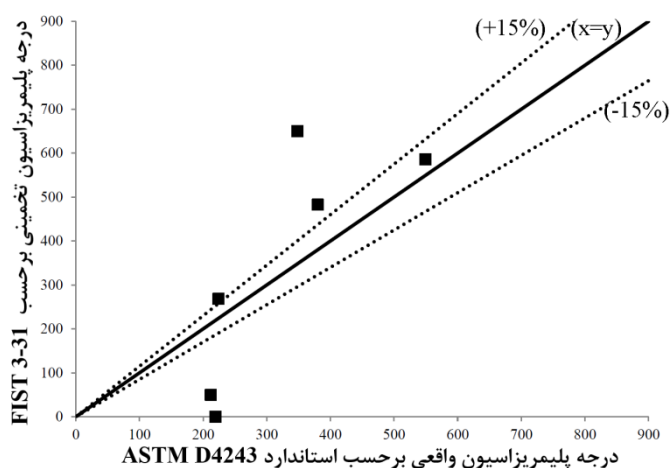
افراد اعزامی از آزمایشگاه سوخت و روغن پژوهشگاه نیرو و بر اساس استاندارد *ASTM D 923* [۱۴] انجام گردید. در ادامه و در حین انجام اورهال، نمونه برداری از کاغذ ترانسفورماتور بر اساس دستورالعمل ارائه شده در استاندارد *FIST 3-31* انجام شد.

اندازه گیری میزان متانول و اتانول در نمونه روغن عایقی ترانسفورماتور، با روش کروماتوگرافی گازی هدا سیس استاتیک صورت گرفت. همچنین، اندازه گیری درجه پلیمریزاسیون کاغذ عایقی مطابق با استانداردهای *IEC 60450* [۱۵] انجام شد. سایر آنالیزها بر روی روغن شامل آزمون گاز محلول (*DGA*) بر اساس استاندارد *ASTM D3612 (Method C)* [۱۶]، میزان فوران بر اساس استاندارد *IEC 61198* [۱۷]، اسیدیته بر اساس استاندارد *ASTM D664* [۱۸] و آب بر اساس استاندارد *ASTM D1533* [۱۹]، توسط آزمایشگاه سوخت و روغن پژوهشگاه نیرو انجام شدند.

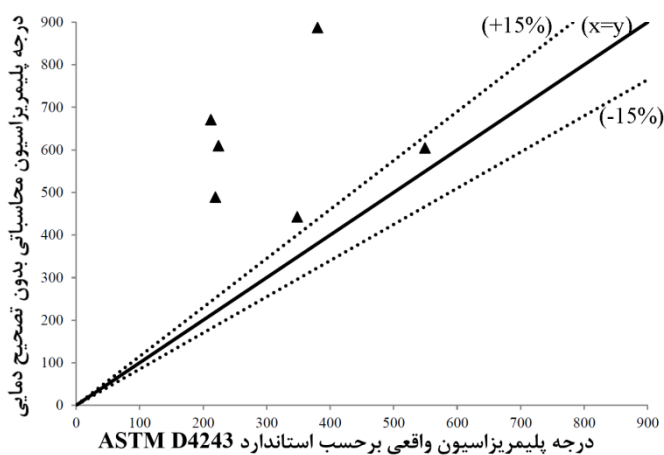
تفسیر نتایج

به منظور تفسیر نتایج، مقادیر *DP* کاغذ بر اساس استاندارد *FIST 3-31* و بر اساس میزان فوران در نمونه های روغن تخمین زده شد. در "شکل ۱" نتایج *DP* تخمینی بر اساس استاندارد *FIST* بر حسب *DP* واقعی (حاصل از اندازه گیری مستقیم *DP* بر مبنای استاندارد *IEC 60450*) برای شش ترانسفورماتور پایلوت ترسیم شده است. خطای حاصل از این استاندارد برای این شش داده برابر با ۵۲/۹٪ محاسبه شده است. در "شکل ۲" نتایج *DP* محاسبه شده با استفاده از فرمول پیشنهادی در تحقیق و بر مبنای میزان فوران، متانول و آب، بر حسب *DP* های واقعی حاصل از استاندارد *IEC 60450* با یکدیگر مقایسه شده اند. خطای فرمول برابر با ۱۱۳/۷٪ بدست آمده است.

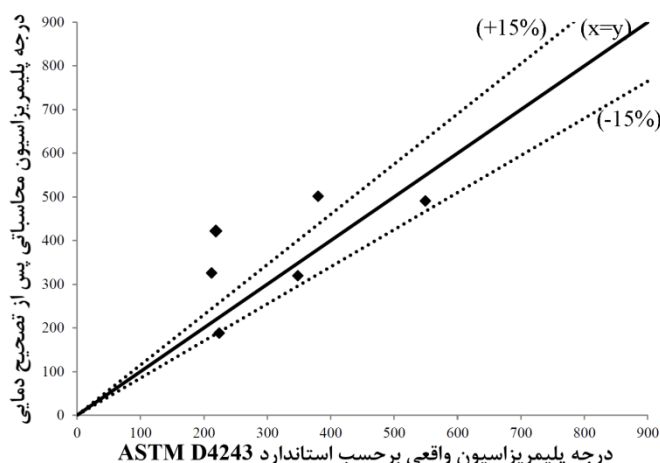
در ادامه، با در نظر گرفتن فاکتور دما در فرمول پیشنهادی که بر اساس میزان فوران، متانول و آب تدوین شده بود، مقادیر DP محاسبه و بر حسب DP های واقعی حاصل از استاندارد $IEC 60450$ در "شکل ۳" نمایش داده شده است. خطا در این شرایط برابر با ۳۵/۵٪ حاصل گردیده است.



شکل (۱): نتایج DP تخمینی بر اساس استاندارد $FIST 3-31$ بر حسب DP واقعی



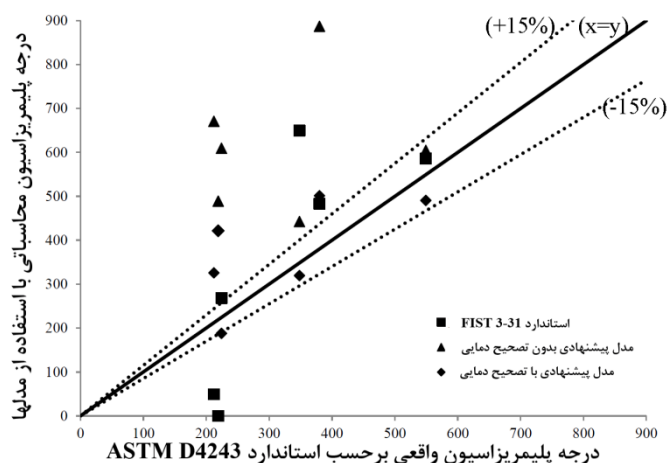
شکل (۲): نتایج DP تخمینی بر اساس مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول بدون تصحیح دمایی بر حسب DP واقعی



شکل (۳): نتایج DP تخمینی بر اساس مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول به همراه تصحیح دمایی بر حسب DP واقعی

نهایتاً در "شکل ۴" نتایج این سه روش؛ استاندارد $FIST 3-31$ بر پایه نشانگر فوران، "مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول بدون تصحیح دمایی"، "مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول به همراه تصحیح دمایی" با یکدیگر مقایسه شده اند. مقایسه نتایج حاصل از استاندارد $FIST 3-31$ بر پایه نشانگر فوران و مدل پیشنهادی به همراه تصحیح دمایی، بیانگر توانایی بیشتر "مدل پیشنهادی به همراه تصحیح دمایی" در مقایسه با استاندارد $FIST 3-31$ در پیش‌بینی مقادیر DP است.

همچنین اهمیت بالای دما و نقش موثر آن بر نشانگرهای پیری کاغذ ترانسفورماتور از مقایسه مقادیر DP پیش‌بینی شده توسط "مدل پیشنهادی به همراه تصحیح دمایی" و "مدل پیشنهادی بدون تصحیح دمایی" با مقادیر DP واقعی مشخص می‌گردد.



شکل (۴): مقایسه نتایج DP تخمینی بر اساس نشانگر فوران (استاندارد $FIST 3-31$)، "مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول بدون تصحیح دمایی"، "مدل پیشنهادی بر پایه نشانگر متانول به همراه تصحیح دمایی"

جمع بندی

در تحقیق در حال انجام در پژوهشگاه نیرو، رابطه‌ای کلی به منظور ارزیابی وضعیت کاغذ عایقی ترانسفورماتور بر مبنای نشانگرهای فوران، آب و متانول و با اعمال نقش دما در آن، پیشنهاد گردید. در ادامه با هدف بررسی رابطه جدید پیشنهادی، شش نمونه روغن و کاغذ از شش ترانسفورماتور پیلوت تهیه و تعیین درجه پلیمریزاسیون واقعی نمونه‌های کاغذ بر اساس استاندارد $IEC 60450$ صورت گرفت. همچنین برای نمونه‌های روغن، اندازه‌گیری میزان فوران، آب، اسیدیته و DGA صورت پذیرفت.

در ادامه DP نمونه‌های کاغذ با سه روش تخمینی بر اساس استاندارد $FIST 3-31$ ، رابطه کلی ارائه شده در این تحقیق بر پایه نشانگر متانول بدون تصحیح دمایی و همچنین رابطه مورد اشاره با تصحیح دمایی، تعیین و با مقادیر DP واقعی (حاصل از استاندارد $IEC 60450$) مقایسه گردید.

خطای استاندارد $FIST 3-31$ بر پایه نشانگر فوران برای پیش‌بینی مقادیر DP کاغذ عایقی ۵۲٫۹٪ بدست آمد. این در حالی است که خطای حاصل از "مدل پیشنهادی به همراه تصحیح دمایی" و "مدل پیشنهادی بدون تصحیح دمایی" به ترتیب برابر با ۳۵٫۵٪ و ۱۱۳٫۷٪ برآورد شده است. نتایج نشان دهنده توانایی بیشتر

نشانگر متانول در ارزیابی وضعیت کاغذی بوده و بر اهمیت در نظر گرفتن نقش دما و تصحیح مقادیر غلظت نشانگرها بر پایه آن اذعان دارد.

با توجه به کاهش میزان خطا در "مدل پیشنهادی به همراه تصحیح دمایی" در مقایسه با استاندارد *FIST* 3-31، نمونه برداری از تعداد بیشتری ترانسفورماتور پایلوت می تواند در بهبود هرچه بیشتر مدل پیشنهادی جدید بر مبنای نشانگر متانول مؤثر باشد.

مراجع

- [1] Mirzaie, M., Gholami, A., Tayebi, H.R. (2009), "Insulation Condition Assessment of Power Transformers Using Accelerated Ageing Tests", Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences (Vol 17, pp. 39-54).
- [2] Feng, D. (2013), "Life Expectancy Investigation Of Transmission Power Transformers", The University of Manchester.
- [3] Arroyo, O.H., Fofana, I., Jalbert, J. (2014), "Relationship between some chemical markers and the mechanical properties of the solid insulation used in power transformers", in: IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Philadelphia, Pennsylvania, USA (pp. 348-352).
- [4] Jahromi, A., Piercy, R., Cress, S., Service, J., Fan, W. (2009), "An approach to power transformer asset management using health index", IEEE Electrical Insulation Magazine (Vol 25, pp. 20-34).
- [5] Norazhar, A.B., Abu-Siada, A., Islam, S. (2013), "A review on chemical diagnosis techniques for transformer paper insulation degradation", in: Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC), Hobart, TAS, Australia (pp. 1-6).
- [6] (2009), "IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers", IEEE Std C57.104-2008 (Revision of IEEE Std C57.104-1991) (pp. 1-36).
- [7] Schaut, A., Autru, S., Eeckhoudt, S. (2011), "Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (Vol. 18, pp. 533-540).
- [8] Gilbert, R., Jalbert, J., Tétreault, P., Morin, B., Denos, Y., (2009), "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation", Cellulose (Vol. 16, pp. 327-338).

- [9] Schaut, A., Eeckhoudt, S. (2012), "Identification of early-stage paper degradation by methanol", Cigre.
- [10] (2003), "Facilities Instruction, Standards, and Transformer Diagnostics", United States Department of the Interior Bureau of Reclamation.
- [11] (2007), IEC, "IEC 60599: Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis".
- [12] Gilbert, R., Jalbert, J., Duchesne, S., Tétreault, P., Morin, B., Denos, Y. (2010) "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers", Cellulose (Vol. 17, pp. 253-269).
- [13] Jalbert, J., Gilbert, R., Denos, Y., Gervais, P. (2012) "Methanol: A Novel Approach to Power Transformer Asset Management", IEEE Transactions on Power Delivery 27 (pp. 514-520).
- [14] "ASTM D923-07: Standard Practices for Sampling Electrical Insulating Liquids", (2007).
- [15] IEC, "IEC 60450: Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials", (2007).
- [16] "ASTM D3612-02: Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography", (2009).
- [17] IEC, "IEC 61198: Mineral insulating oils. Methods for the determination of 2-furfural and related compounds", (1993).
- [18] "ASTM D664-11ae1: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", (2011).
- [19] "ASTM D1533-12: Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration", (2012).

بررسی عملکرد نانو بازدارنده کربوکسیلاته به منظور کنترل رسوب گذاری در سیستم

خنک کننده آب نیروگاهها

نویسنده: زینب نوروزی تپسه^۱، نفیسه نامجو^۲، امیر وحید^۳

چکیده:

رسوبات در سیستم خنک کننده به دلیل از دست رفتن آب در اثر تبخیر، بالا رفتن دمای آب، ورود املاح، گرد و غبار و میکرو ارگانیسم های محیطی به داخل برج و آلودگی های آب ورودی و... ایجاد می شوند. این رسوبات سخت و فشرده می توانند مانع انتقال حرارت شده و سبب کاهش بازده برج خنک کننده و اتلاف بی رویه آب شوند. رسوبات سولفات و کربنات کلسیم از عمده ترین رسوبات تشکیل شده در سیستم های خنک کننده است. استفاده از مواد شیمیایی بازدارنده رسوب یکی از راهکارهای موثر جهت کنترل رسوب گذاری است که در بسیاری از موارد کاربردی و مقرون به صرفه می باشد. هدف اصلی این تحقیق نیز بررسی عملکرد نانو بازدارنده های کربوکسیلاته به منظور کنترل رسوبات کربنات کلسیم در سیستم های خنک کننده نیروگاهی است. بنابراین در بخش آزمایشگاهی در گام نخست نانو بازدارنده عامل دار شده با گروه های عاملی کربوکسیلات ساخته شده سپس آب با مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیستم خنک کننده نیروگاه تهیه گردید و در ادامه مقادیر مختلف بازدارنده مذکور جهت بررسی میزان بازدارندگی رسوب مورد آزمایش قرار گرفت؛ در پایان با انجام آزمون های مربوطه، میزان مورد نیاز بازدارنده متناسب با بیشترین بازده تعیین گردید؛ بررسی ها نشان می دهد مکانیسم پیشنهادی عملکرد نانو بازدارنده کربوکسیلاته جهت کنترل رسوب گذاری در آب خنک کننده نیروگاه، مکانیسم بازدارندگی حدی و تشکیل کمپلکس می باشد.

کلیدواژه: سیستم خنک کننده؛ نانو بازدارنده کربوکسیلاته؛ رسوب گذاری

^۱ دکترای شیمی آلی، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، پست الکترونیک: znoroozi@nri.ac.ir

^۲ کارشناسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، پست الکترونیک: nnamjoo@nri.ac.ir

^۳ دکترای شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت



مقدمه

ایجاد رسوب در سیستم‌های خنک کننده از مشکلات اساسی در برج‌های خنک کننده تر نیروگاه‌ها است که سالیانه سبب خسارات بسیار زیاد و جبران ناپذیر در بخش صنعت نیروگاهی می شود؛ همچنین مصرف بیش از اندازه آب جهت تبادل گرما، مشکلات عدیده ای در بخش کشاورزی و سایر صنایع نیز ایجاد می کنند. امروزه شناخت انواع رسوبات و منابع ایجاد آن‌ها در سیستم‌های خنک کننده و ارائه راهکارهای موثر در این زمینه توجه بسیاری از محققان و صنعتگران را به خود معطوف ساخته است.

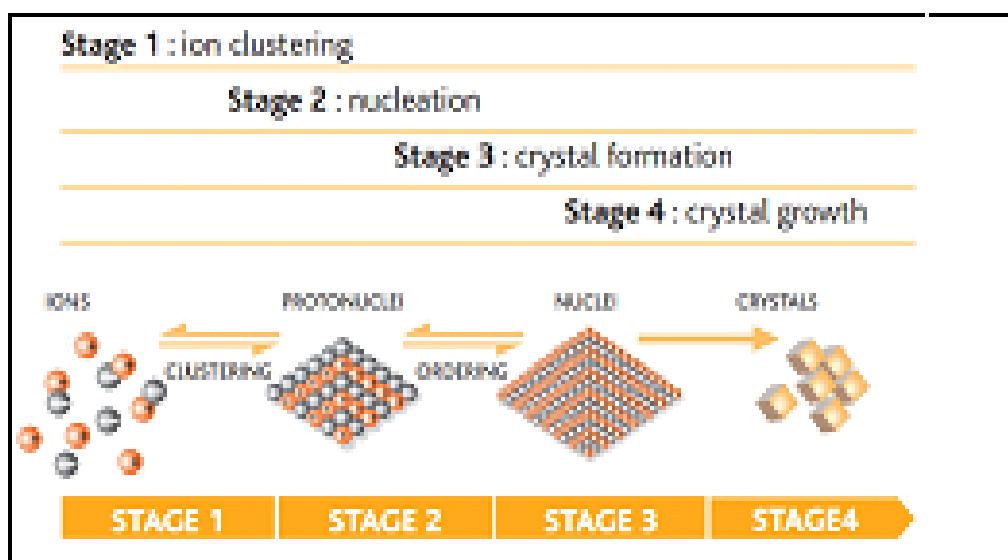
رسوب دهی

رشد کریستالی یک لایه حاوی نمک یا اکسید غیرمحللول روی سطحی که با آن لایه در تماس است و در آن تبادل حرارت انجام می گیرد رسوب دهی نامیده می شود. حلالیت بسیاری از نمک ها با افزایش دما افزایش می یابد ولی تعدادی از نمکها وجود دارند که افزایش درجه حرارت در آنها اثرمعکوس دارد که از جمله آنها می توان به سولفات کلسیم، فسفات کلسیم و کربنات کلسیم اشاره نمود. این نمک ها با افزایش دما تمایل به کریستاله شدن از محلول های اشباع خود را دارند. به طور کلی به رسوباتی که از یون های موجود در آب تشکیل می شوند رسوبات تشکیل شده از آب گفته می شود.

منابع ایجاد رسوب

الف: منابع داخلی: یکی از اساسی ترین منابع تولید رسوب کیفیت خود آب است که علاوه بر مواد محلول در آب ممکن است دارای مواد معلق همچون ترکیبات آهن محلول یا رسوب، منگنز یا موادی که در نتیجه صاف کردن آب به آن اضافه شده است باشد.

ب: منابع خارجی: مهمترین عامل خارجی ایجاد رسوب در یک سیستم خنک‌کننده، مخصوصاً خنک‌کننده مدار باز، هوا می باشد. برج خنک کن مانند یک مکنده بزرگ هواست و آب وسیله مناسبی برای جذب گرد و خاک، میکروارگانیسم ها و سایر ذرات است که در حجم بسیار بزرگ در مجاورت آب قرار دارند و چون مواد معلق در هوا بر حسب شرایط جوی و فصول مختلف تغییر می کند، مواد معلق در برج نیز همیشه در حال تغییر است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود: مراحل تشکیل رسوب بدین صورت است که ابتدا با تشکیل تعدادی از ذرات میکروکریستالی نمک، هسته گذاری انجام می شود. سپس با جذب یک لایه از یون ها در سطح ذرات رشد و بهم پیوستگی شروع می گردد و بر اثر این امر قبل از قرار گرفتن در داخل شبکه اجازه حل شدن و جهت گیری جزئی می یابند. همچنانکه اندازه ذرات اولی افزایش می یابد ذرات تحت فرآیندی به نام فرایند انعقاد بهم می پیوندند. نهایتاً یک رشد رقابتی بنام رشد استوالد رخ داده که به موجب آن ذرات بزرگتر رشد یافته و رسوبات به وجود می آیند.

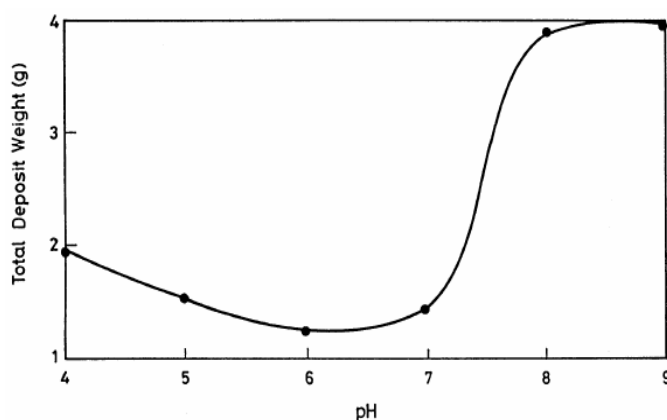


شکل ۱- مراحل تشکیل رسوب

عواملی که در برج خنک کننده سبب تغییر در میزان سرعت رشد رسوب می شود عبارت است از:

pH

به طور کلی حلالیت رسوبات با کاهش میزان pH افزایش می یابد. به عبارتی میزان رسوب در برج با کاهش pH کم می شود. روند تشکیل رسوبات سولفات کلسیم با تغییر pH در شکل ۲ نشان داده شده است.

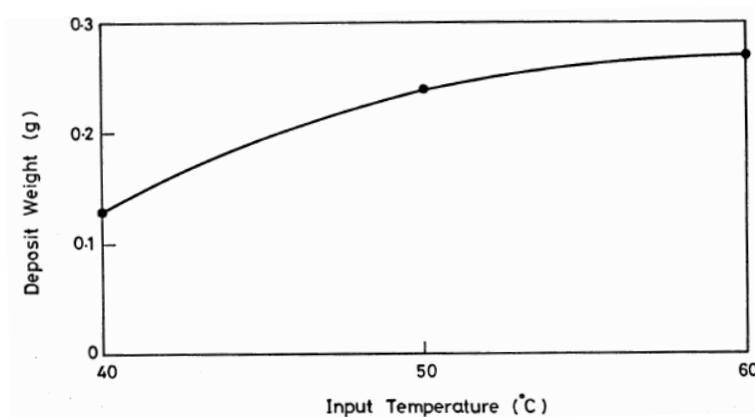


شکل ۲- بررسی اثر pH بر روی تشکیل رسوبات سولفات کلسیم

دما:

همانگونه که در شکل ۳ نشان داده شده است حلالیت ترکیبات رسوب‌دهنده (سولفات کلسیم) در آب با

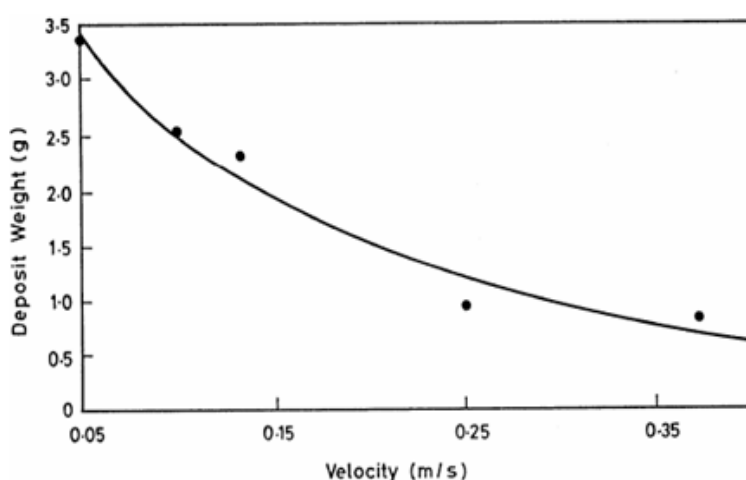
افزایش دما کاهش می یابد. به عبارت دیگر، میزان رسوب در برج با افزایش دما زیاد می شود



شکل ۳- بررسی اثر دما بر روی تشکیل رسوبات سولفات کلسیم

سرعت آب:

همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش سرعت آب، میزان رسوبات سولفات کلسیم کم می‌شود. از این رو تشکیل رسوبات در فضاهاى مرده در برج که سرعت آب در آنجا کم است مانند حوضچه، بیشتر است.



شکل ۴- بررسی اثر سرعت آب بر روی تشکیل رسوبات سولفات کلسیم

مواد ضد رسوب همانطور که از نامشان پیداست به عنوان عاملی جهت ایجاد یک مانع برای رسوب عمل کرده و فرایند رسوب را متوقف و یا کاهش می‌دهند. کنترل رسوب در سیستم‌های خنک کننده توسط بازدارنده ها به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌گردد. به طور کلی انواع ضد رسوب به چهار طریق: بازدارندگی حدی، پراکنده سازی رسوبات، تشکیل کمپلکس و تخریب کریستال سبب جلوگیری از رسوب گذاری می‌شوند که مکانیسم عملکردشان به شرح ذیل است:

- بازدارنده هایی که روی حلالیت اثر می‌گذارند.

- بازدارنده هایی که سبب جلوگیری از ایجاد و تشکیل هسته کریستال می‌شوند.

- بازدارنده هایی که سبب جلوگیری از رشد و توسعه کریستال رسوب می شوند.

- بازدارنده هایی که سبب جلوگیری از بهم پیوستن و تجمع رسوب و تشکیل کریستال های بزرگتر می شوند.

بخش تجربی

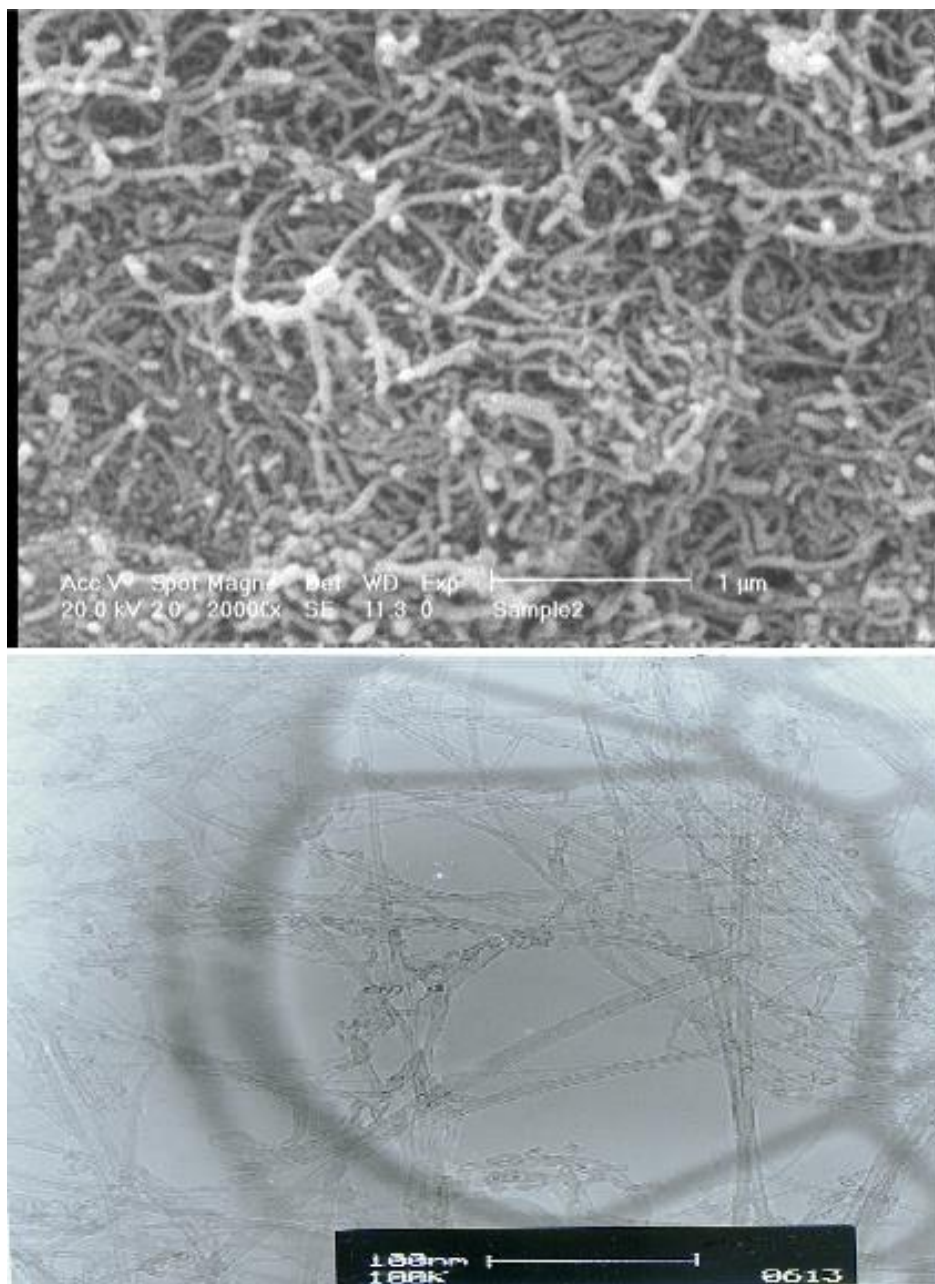
ابتدا آب با مشخصات فیزیکی و شیمیایی آب خنک کننده نیروگاه تهیه شد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی آب مورد آزمون

Test Items	Standard Method	Result
conductivity $\mu\text{mhos/cm}$	2510 B St.M.	4220
pH	4500 H ⁺ St.M.	7.30
Total Hardness (mg/l)	2340 C St.M.	1687.7
Ca ²⁺ (mg/l)	3111 St.M.	652.8
Cl ⁻ (mg/l)	4500 Cl ⁻ - St.M.	1451

نانوکربن های عامل دار شده با گروه های کربوکسیلات جهت کنترل رسوب گذاری در آب خنک کننده نیروگاه

با مشخصات مندرج در شکل ۵ ساخته شد.



شکل ۵- مشخصات نانوبازدارنده کربوکسیلاته

در بخش تجربی غلظت‌های مختلف بازدارنده جهت کنترل رسوب‌گذاری آب خنک‌کننده مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. بدین منظور مقادیر مشخص از نانوبازدارنده کربوکسیلاته به آب خنک‌کننده با حجم (۴۰۰ میلی‌لیتر)



اضافه می‌شود. مطابق با روش آزمون استانداردهای بین‌المللی، محلول تهیه شده با روش فوق در دمای 80°C به مدت ۱۰ ساعت حرارت داده می‌شود؛ سپس سرعت بازدارندگی رسوب براساس رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

رابطه ۱ عبارت است از:

$$\eta = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_2 - \rho_0} \times 100\%$$

که در این رابطه:

ρ_0 : غلظت Ca^{2+} در آب فاقد بازدارنده نانو کربوکسیلاته پس از آزمون

ρ_1 : غلظت Ca^{2+} در آب در حضور بازدارنده نانو کربوکسیلاته پس از آزمون

ρ_2 : غلظت Ca^{2+} در آب قبل از آزمون

پس از انجام آزمون سرعت بازدارندگی رسوب نانو بازدارنده کربوکسیلاته محاسبه شد که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است:

جدول ۲- نتایج میزان بازدارندگی نانو بازدارنده کربوکسیلاته

Nano inhibitor Concentration (mg/L)	0	12.5	25	40
Scale Inhibition Rate (%)	0	25.3	97.6	97.1

بحث و نتیجه گیری

آزمون کنترل رسوب گذاری با مقادیر مختلف بازدارنده مورد آزمایش قرار گرفت. همان گونه که در جدول ۲ نشان داده شده است استفاده از مقادیر مختلف نانوبازدارنده سبب ایجاد سرعت بازدارندگی رسوب متفاوت می شود. نتایج آزمایشات نشان می دهد غلظت بهینه نانوبازدارنده حاوی گروه های عاملی کربوکسیل جهت کنترل رسوب گذاری در آب خنک کننده نیروگاه ۲۵ mg/l است که دارای بازدهی معادل ۹۷/۶ است. مکانیسم پیشنهادی عملکرد نانو بازدارنده کربوکسیلاته جهت کنترل رسوب گذاری در آب خنک کننده نیروگاه، مکانیسم بازدارندگی حدی و تشکیل کمپلکس می باشد.

مراجع

- [1] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (3500 Ca-B).
- [2] Performance of Water Treatment Agent and Scale Determination of Calcium Carbonate Deposition (GB/T 16632).
- [3] Laboratory Screening Test to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (NACE Standard TM 0374).
- [4] Al-Jalik, S "Fouling and Scale Formation in Desalination Plants", M.Sc. Thesis, College of Engineering, King Saud University, Saudi Arabia, 1996.
- [5] Shakkthivel, P. Ramesh, D. Sathiyamoorthi, R. Vasudevan, T. Water Soluble Copolymers for Calcium Carbonate and Calcium Sulphate Scale Control in Cooling Water Systems, J. Appl. Polym. Sci. 96, 1451–1459 (2005).
- [6] Nancollas, G. H. Ceram. Trans. 1A, 1 (1998).
- [7] Lahav, M. Leiserovitz, L. Phys. J.. Appl. Phys. 26, B22 (1993).
- [8] Boak, S. Factors That Impact Scale Inhibitor Mechanisms Heriot-Watt University Institute of Petroleum Engineering (2012).
- [9] Epstein, N. "Fouling: Technical Aspects" in Fouling of Heat Transfer Equipment, Edited by Somerscales, E.F.C. and Knudsen, J.G., Hemisphere, Washington D.C. 1981, p.31.

- [10] Al-Roomi, Y. M. Hussain, K. F. Application and evaluation of novel acrylic based CaSO_4 inhibitors for pipes, *Desalination*, 355, 33–44 (2015).
- [11] Change, F. Yuming, Z. Guangqing, L. Jingyi, H. Wei, S. Wendao, W. Inhibition of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , and CaSO_4 Precipitation for Industrial Recycling Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 10393–10399, (2011).
- [12] Zeng, D. Yan, H. Exprimental Study on a New Corrosion and Scale Inhibitor, *journal of Environmental Protection*, 4, 671-675 (2013).

Grafting of Polymer onto Hydroxyl-Functionalized Hexagonal Boron Nitride Nano sheets via Surface-Initiated Redox Polymerization: As Thermal-Conducting Nanomaterials

Mehdi Salehirad¹, Mir Mohammad Alavi Nikje, Leila Ahmadian-Alam, Farzaneh Hashemi-Nasr

Abstract: A post-polymerization method for hexagonal Boron Nitride (h-BN) has been developed to produce functionalized h-BN nanosheets. Thus, h-BN nanosheets was functionalized with di-tert-butyl peroxide to yield active sites for modification of the h-BN nanosheets by direct graft polymerization. Then, polymer/h-BN hybrid nanosheets were prepared by redox polymerization of acrylamide (HBN-g-PAM), initiated onto the surfaces of hydroxyl functionalized nanosheets. Synthesis and modification of h-BN nanosheets were characterized by fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). FTIR and TGA results indicated that polyacrylamide was successfully grafted onto the h-BN nanosheets. The grafting efficiency of PAM polymer onto the h-BN nanosheets was estimated from TGA thermograms to be 19%. The post-polymerization can create a flexible grafting layer that provides strong interfacial interaction with the polymer matrix. It is expected that post-polymerization provides good compatibility and a good dispersion of h-BN nanosheets in polymer matrix and enhances superior performance nanocomposite.

Introduction

There has been considerable interest, driven by the long lifetime and thermal management of electronic devices, to develop new generation of electronics packaging and replace the conventional materials used in many electronic devices [1]. In recent years, polymer composites are known as one of the best candidates for packaging applications due to their low costs as well as their liveness [2]. In this case, the performances of polymer composites as electronic packaging materials is affected by their thermal conductivity, electrical insulating and coefficient of thermal expansion (CTE) properties. Recently, conventional filled polymeric materials have attracted considerable attention in the current

¹Chemistry and Process Group, Niroy Research Institute, Tehran, Iran
salehiradmehdi@gmail.com

electronic devices packaging. However, the achievement of durable polymer-based packaging that improves the thermal management, mechanical and adhesion properties needs considerable improvements.

In organic–inorganic hybrid materials approach, nano dimensional materials are used to modify polymeric packaging in order to improve their performance and make them ideal candidates for electronics packaging applications. This is achieved through induction of the continuous thermal transport pathway in polymer matrix and also improved mechanical, thermal and adhesive properties of polymers [3,4]. Ceramic fillers [5,6], carbon-based fillers [7,8] and so forth have been used numerously to prepare polymeric packaging as advanced thermal interface materials (TIMs) due to their high intrinsic thermal conductivity, specific surface area in combination with simple surface modification by both physical and chemical processes and also commercial availability of these fillers. Nowadays, hexagonal boron nitride (HBN) fillers have attracted attention due to their higher thermal conductivity and lower CTE compared to conventional fillers [9,10]. To improve the interaction between nanofillers and polymer matrix, preparation of organic/inorganic hybrid materials as an effective support through post-polymerization of fillers with a polymer shell is gaining interest [11,12]. Covalent grafting of polymers onto filler surfaces is widely accomplished using various grafting method such as “grafting from”, “grafting to” and “grafting through”. The present work is the development of the surface initiated redox polymerization to prepare functionalized h-BN nanosheets as thermal-conducting materials to create hybrid materials with new properties.

Materials

Hexagonal boron nitride (70 nm, Lower Friction), acrylamide (AM, 99% from Sigma), cerium (IV) ammonium nitrate (CAN, 99.99% from Sigma-Aldrich), sulfuric acid (98% from Aldrich), di-tert-butyl peroxide (DTBP, 95% from Sigma-Aldrich), N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 97% from Sigma-Aldrich) and hydrogen peroxide solution (30 % (w/w) in H₂O from Sigma) were used as received without further purifications.

Synthesis of hydroxyl-functionalized boron nitride nanosheets (FHBN)

Hydroxyl functionalized boron nitride nanosheets were prepared by using previously reported method [13]. Boron nitride nanosheets (0.2 g) were dispersed in NMP (20 ml) through

sonication for 3 h. The supernatant was collected by centrifuge and then dried in a vacuum oven at 80 ° C. The exfoliated HBN nanosheets (0.1 g) were dispersed in 20 ml of NMP and then added to a flask containing 30 ml of DTBP. This suspension was stirred for 20 h at 120 ° C under N₂ atmosphere. After centrifuging, the tert-butoxy-functionalized HBN was washed with ethanol, chloroform and dried under vacuum. Afterwards, the tert-butoxy-functionalized HBN was dispersed in H₂SO₄ (35 ml) through sonication for 45 min. The bath experiment was run by slow addition of hydrogen peroxide solution (10 ml) and the suspension was stirred at room temperature for 2 h. After centrifuging, the hydroxyl-functionalized HBN nanosheets were washed with chloroform and water and then dried under reduced pressure at 50 °C.

Synthesis of polyacrylamide-grafted boron nitride nanosheets (mHBN)

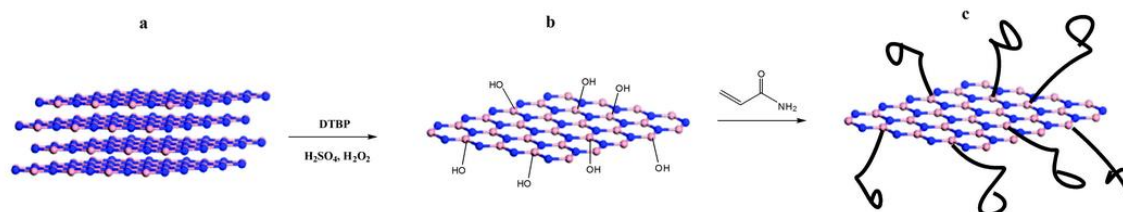
The redox graft polymerization method was performed in a 100 ml lab reactor which was placed in an oil bath thermostated at the desired temperature. FHBN (0.4 g, dispersed in 12 ml of 1 N HNO₃ solution) was dispersed in AM monomer solution (1.2 g, 0.017 mol, dissolved in 3 ml distilled water) and then the reactor was degassed and back-filled with nitrogen gas three times and left under N₂. The bath experiment was run by adding CAN (40 mg, 0.07 mmol) and the reaction temperature was raised to 70 °C and stirred for 2 h. The obtained suspension was diluted by adding an excess of water. After centrifuging, the modified HBN nanosheets were washed with water three times and then freeze-dried for further use.

Characterization

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was done on a Bomem FTIR instrument by averaging 32 scans with a wave number resolution of 4 cm⁻¹. Thermogravimetric analysis (TGA) measurements were done on a PL thermogravimetric analyzer (Polymer Laboratories, TGA 1000, UK). Samples of about 10 mg were analyzed from ambient temperature to 600 °C at the heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) (Zeiss SUPRA 35VP) was used to examine the morphology of HBN nanosheets. Transmission electron microscopy (TEM) was used to directly visualize HBN after post-polymerization. Bright field TEM images were recorded on a Philips EM 120 transmission electron microscope at an accelerating voltage of 150 kV.

Results and discussion

The synthetic routes of hydroxyl-functionalized HBN nanosheets (FHBN), polymer-grafted HBN nanosheets (mHBN) and iron oxide nanoparticles modified boron nitride hierarchical nanostructure (FeNPs-mHBN) are shown in scheme 1.



SCHEME 1. Structure of HBN nanosheets before and after graft polymerization of AM a) HBN, b) FHBN and c) mHBN.

As shown in the scheme 1, the hydroxyl functional groups onto the HBN nanosheets are activated with CAN via a redox polymerization method and generated radical active sites for further modification of the HBN nanosheets. The successful preparation of FHBN and mHBN were confirmed by FTIR and TGA analysis. The FTIR spectra of HBN, FHBN and mHBN are shown in Fig. 1. The absorption peaks at 1397 and 816 cm^{-1} are attributed to in-plane B–N

stretching vibration and out-of-plane bending vibration, respectively [13]. For FHBN sample, the absorption band of around 1,080 cm^{-1} can be assigned to the C–O bond. The characteristic vibration bands of the hydroxyl stretching band appeared at 3400 cm^{-1} (Fig. 1), indicating that grafted-tert-butoxy groups onto the surface of HBN nanosheets have been successfully converted to hydroxyl groups [13]. The characteristic bands of the polyacrylamide can be observed in FTIR spectrum of the polymer-grafted HBN nanosheets (Fig. 1). For HBN/PAM hybrid nanosheets (mHBN in Fig. 1), the carbonyl stretching band at around 1,657 cm^{-1} has overlapped with the B–N bands of HBN nanosheets. The characteristic band at around 3,420 cm^{-1} can be assigned to the NH band [14]. The aliphatic C–H bands have appeared at about 2,850–2,930 cm^{-1} [14]. Consequently, the FTIR spectra showed that the PAM polymer has been successfully grafted onto the surface of the HBN nanosheets.

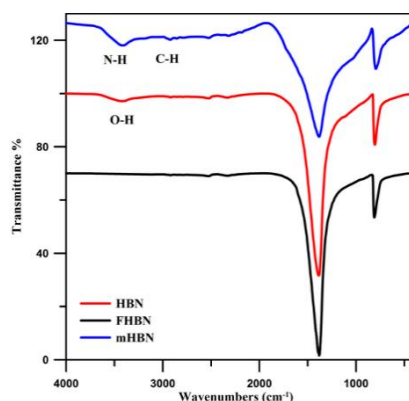


FIGURE 1. FTIR Spectra of HBN and modified HBN nanosheets.

Fig. 2 shows TGA thermograms of the pristine and modified HBN nanosheets. For mHBN nanosheets, a rapid weight loss was observed at around 320 °C which could be related to the degradation of grafted PAM onto the surface of HBN nanosheets. The difference between the weight loss for the pristine HBN nanosheets and modified HBN nanosheets is attributed to the amount of organic moieties. From the TGA curves in conjunction with the graft polymerization recipe, grafting percentage (Equation 1) and conversion of polymerization (Equation 2) were calculated to be 19 and 6.3% for mHBN [49].

$$G(\%) = \left(\frac{m_{200} - m_{600}}{m_{600}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Where m_{200} and m_{600} indicate the residual weights of the sample used in the TGA at 200 °C and 600 °C, respectively. The conversion of graft polymerization, which is defined as the ratio of the amount of grafted polymer to the initial amount of the monomers used, is then calculated by Equation 2 [15].

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\left[\frac{G(\%)}{100} \right] \times W_S}{W_M} \times 100 = \frac{G \times W_S}{W_M} \quad (2)$$

Where W_M and W_S indicate initial weights of the monomer and FHBN nanosheets used in the graft copolymerization, respectively. The results obtained from TGA and FTIR analysis indicate that the polyacrylamide is grafted onto the surface of HBN nanosheets.

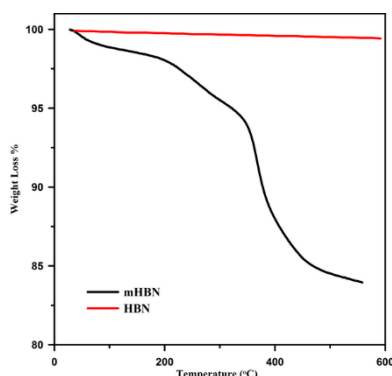


FIGURE 2. TGA thermograms of HBN and modified HBN nanosheets.

SEM micrograph was used to detect the morphology and particle size of HBN and mHBN nanosheets before and after graft polymerization as shown in Fig. 3. The SEM images (Fig. 3a) showed flake-shaped nanoparticles approximately 70 nm in length for the HBN in the quite uniform distributions. SEM images of polymer-grafted HBN nanosheets showed no change in the nanoparticles morphology after graft polymerization; however, the average nanosheets length increased from 70 to 300 nm while the thickness decreased (see also AFM results). This observation showed an increase in aspect ratio (flake length divided by thickness) of modified HBN nanosheets. The ability to synthesize high aspect ratio nanoparticles is an important objective in nanocrystal synthesis, as this parameter can influence various properties. Using a high aspect ratio nanofiller is also a key factor to obtain high performance nanocomposites, because interfacial adhesion between nanofiller and polymer matrix is controlled by the aspect ratio of the nanofillers. A Large interfacial area of polymer/nanofiller in combination with their surface interactions by both physical and chemical interaction can improve nanocomposite properties. The large surface area of HBN nanosheets and their flake shape allows easy stacking to form agglomerates. Therefore, the aggregation somewhat remains unchanged during functionalization of the HBN nanosheets.

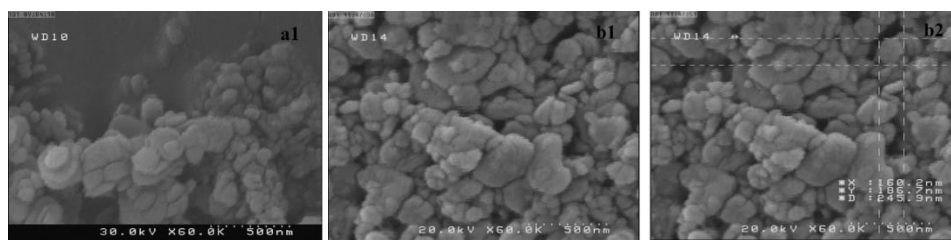


FIGURE 3. SEM Micrographs of: a1) HBN, b1 and b2) mHBN nanosheets modified by surface-initiated redox polymerization.

The thickness change of HBN nanosheets after modification was monitored by AFM images. Images of HBN and mHBN reveal a good distribution of nanosheets with uniform thickness. As shown in Fig. 4a, most of the HBN is approximately 60-80 nm thick. In the case of the mHBN sample (Fig. 4b), AFM images showed a high degree of exfoliation and sheet thickness of about 4 nm. Additionally, the AFM results show that the interlayer space of HBN nanosheets is governed by the length of the grafted polymer onto the HBN nanosheets and efficiency of HBN modification.

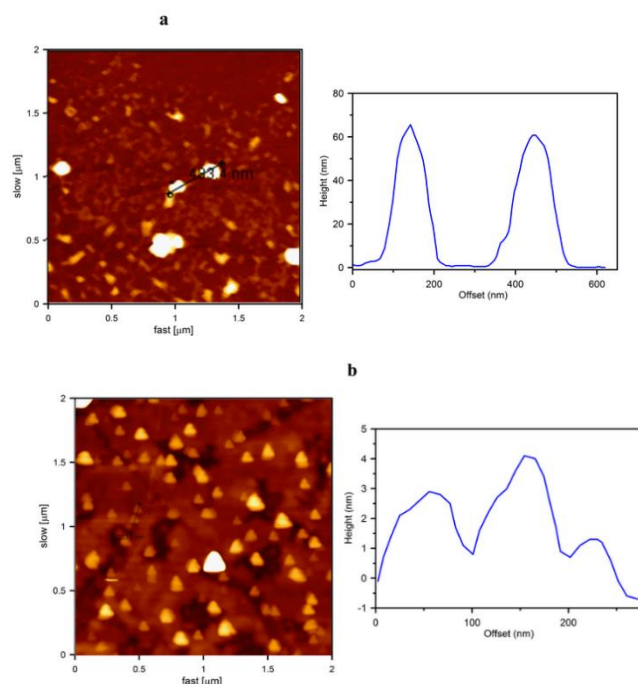


FIGURE 4. AFM images of: a) HBN and b) mHBN.

It is suggested that several HBN nanosheets may form a core with PAM shell existing around the HBN nanosheets. The functional groups on the surface of hydroxyl-functionalized HBN can provide a starting platform for polymer grafting; the high grafting density makes a polymer

shell that improves the strong interfacial interaction between the polymer matrix and the HBN. It is expected that post-polymerization provides good compatibility and a good dispersion of nanosheets in polymer matrix and enhances the superior performance of the resulted nanocomposite samples. In addition, it is expected that modified HBN nanosheets as a thermal transport material can induce the continuous thermal transport pathway in the polymer matrix and improve the thermal conductivity of polymer-based nanocomposites.

Conclusion

We have developed a new and straightforward procedure to prepare polymer-grafted h-BN nanosheets with high aspect ratio. Polymer-grafted h-BN nanosheets were prepared by graft polymerization initiated from surface of hydroxyl-functionalized h-BN nanosheets. FTIR analysis was carried out to grafting polymerization identification. Also, Successful grafting of AM monomer onto the surface of hydroxyl-functionalized h-BN nanosheets was confirmed by TGA results. The grafted amounts of polymers were calculated from TGA thermograms to be 19% for h-BN nanosheets. AFM and SEM images confirm the successful grafting of polyacrylamide onto the surface of hBN nanosheets.

References

1. Lu, D. Wong, C. P. Materials for Advanced Packaging (Springer, New York, 2009).
2. Lin, Z. Liu, Y. Raghavan, S. Moon, K. Sitaraman, S.K. ACS Appl. Mater. Interfaces **5**, 7633-7640 (2013).
3. Siting, J.u. Zhang, H. Chen, M. Zhang, C. Chen X. Zhang, Z. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. **66**, 183-192 (2014).
4. Zeng, X. Yu, S. Ye, L. Li, M. Pan, Z. Sun, R. Xu, J. J. Mater. Chem. C **3**, 187-195 (2015).
5. Song, W.L. Wang, P. Cao, L. Anderson, A. Meziani M. J. Farr A. J. Sun, Y. P. Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 6498-6501 (2012).
6. Li T. L. Hsu, S. L. C. J. Appl. Polym. Sci. **121**, 916-922 (2011).
7. Gu, J. Yang, X. Int. J Heat Mass Transf. **92**, 15-22 (2016).
8. Wang, M. Hu, N. Zhou, L. Yan, C. Carbon **85**, 414-421 (2015).

9. Meziani, M. J. Song, W. L. Wang, P. Lu, F. Hou, Z.A. Anderson, H. Maimaiti, Y.P. Sun, *ChemPhysChem* **16**, 1339-1346 (2015).
10. Yuan, C. Li, B. D.L. Xie, B.Huang, M. Luo, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **23**, 13000-13006 (2015).
11. Huang, X. Wang, S. Zhu, M. Yang, K. Jiang, P. Bando, Y. Golberg, D. Zhi, C. *Nanotechnology* **26**: 15705-15715 (2015).
12. Fang, L. Wu, C. Qian, R. Xie, L. Yang K. Jiang, P. *RSC Adv.* **4**, 21010-21017 (2014).
13. Sainsbury, T. Satti, A. May, P. Wang, Z. McGovern, I. Gun'ko Y.K. Coleman, J. J. *Am. Chem. Soc.* **134**, 18758-18771 (2012).
14. Rahman N. Haseen, U. *RSC Adv.* **5**, 7311-7323 (2015).
15. Mahdavi, H. Ahmadian-Alam, L. Molavi, H.

Production of Renewable Fuel through Photoreduction of CO₂ Utilizing Graphene/TiO₂ Nano-Photocatalyst

Afsanehsadat Larimi¹, Mohammad Kazemeini, Farzad Bastan, Farhad Khorasheh and
Hossein Jamali Gandomani

Abstract: The photoreduction of CO₂ to produce renewable solar fuel known as artificial photosynthesis attracted a lot of attention during the last two decades due to the global warming issue caused through increasing CO₂ and shortage of fossil fuels resources. In this study, in order to enhance photocatalytic process of CO₂ under visible light, TiO₂-graphene nanocomposite utilized. A series of G/TiO₂ photocatalysts with different graphene (G) content (1, 5 and 10 wt.%) were prepared and tested for the reduction of CO₂. XRD, BET and TEM analyses employed to characterize the catalyst while the corresponding reaction carried out at ambient temperature (25°C) in a continuous flow reactor. Results revealed that, photoreduction of CO₂ in the presence of G/TiO₂ photocatalyst enhanced and the amount of products (methanol and formic acid) strongly depended upon the G content. One concluded that, 10 wt.% G/TiO₂ sample was the optimum photocatalyst with the maximum concentration of 38 and 72 μmol/g_{cat} after 10h of reaction duration for the methanol and formic acid, respectively.

Introduction

Since the last few decades, photocatalysis played a significant role in reduction of atmospheric CO₂ concentration considered to be the most crucial concern regarding global warming issues as well as to overcome the health problems of human beings. Despite these facts, approximately more than 80% of the world's energy supply derived from combustion of the fossil fuels causing pollution and contributing to the greenhouse effect. However, in a recent atmospheric concentration inclination, carbon dioxide (CO₂) declared a primary greenhouse gas amongst those gases such as methane (CH₄), chlorofluorocarbons (CFCs) and nitrous oxide (N₂O) threatening a meaningful role in global warming for this species. Moreover, CO₂ raised various environmental harms associated with human activities and currently considered a key environmental challenge for the world [1].

On one side, key emission sources of CO₂ considered mostly due to the burning of fossil fuel such as oil, natural gas, coal etc. not only accelerating the greenhouse effect but also damaging the human activity generating about 37 Giga tones (Gt) of CO₂ emissions each year. About 30 Gt of this came from the energy-related emissions. Burning 1t of carbon in fossil fuels released more

¹ Assistant Professor, Chemistry & Process Department, Niroy Research Institute, alarimi@nri.ac.ir

than 3.5t of carbon dioxide [2]. Due to such adverse effect, the Earth's surface temperature risen by approximately 0.6K in the past century, with particularly significant warming trends over the past two decades. On the other hands, depletion of the fossils fuel worldwide dramatically on the rise every year because of strong energy demands of human being. Consequently, to fulfil this demand and prevent the global warming, many strategies planed by numerous researchers, scientists, and investigators during the past several decades. Therefore, CO₂ reduction to valuable compounds or chemicals known as the most widely used solution to overcome these issues and to provide energy for future progeny simultaneously.

The initial work on CO₂ photocatalytic reduction through various photocatalysts under UV light radiation carried out by Inoue et al [3]. This not only provided a new glimpse and excitement as well as encouraged various studies further boosting such technology. In addition, this technology extensively studied for reduction of CO₂ to valuable fuel products owing to its advantageous. These included; (i) input energy consumption considered very low, (ii) profitable products formed and (iii) utilized renewable energy made it more challenging. Different photocatalysts, oxides and non-oxides, such as titanium dioxide (TiO₂), cadmium sulphide (CdS), zinc sulphide (ZnS), silicon carbide (SiC), tungsten oxide (WO₃), iron oxide (Fe₂O₃), zirconium oxide (ZrO₂), gallium oxide (Ga₂O₃), zinc oxide (ZnO) and magnesium oxide (MgO₂) used extensively for photocatalytic reduction [4]. Amongst all above-mentioned materials, titanium dioxide (TiO₂) particularly considered noteworthy due to its unique properties. Wide band-gap TiO₂ photocatalyst (3.2eV) known as the most convenient candidate for these applications. Additionally, this material respected as an environmentally friendly one showing a good oxidation power, strong resistance to chemicals and photocorrosion, non-toxicity, superior charge transport properties, needed a low operational temperature, low cost and significantly low energy consumption [5]. In order to enhance the photocatalytic activity of this oxide; several approaches including; doping with transition or noble metals as well as mixing with another metal oxide taken into considerations [6]. Wang and et al. [7] showed that 5 wt.% TiO₂ encapsulated by reduced graphene oxide (rGO) nanosheets was the optimum photocatalyst due to achieving maximum CO yield (> 700 μmol/g-cat/h). Tan et al. [8] revealed that, the reduced graphene oxide-TiO₂ prepared through simple solvothermal method displayed better photocatalytic activity than TiO₂ or graphite oxide alone. Graphene hybrids with metal oxides, metals and polymers recently developed for various applications [9]. Nanocrystal growth on graphene sheets considered an important approach to produce nanohybrids. This attributed to the controlled nucleation and growth leading to optimal

chemical interactions and bonding between nano-crystals and graphene sheets in turn causing very strong electrical and mechanical coupling within the hybrid. In this study, G-TiO₂ photocatalysts with various content of G were prepared in order to investigate the optimum G loading for photoreduction of CO₂.

Materials and method

All materials purchased from Merck and were of analytical grade. Graphene-TiO₂ with different Graphene content (1, 5 and 10 wt.%) prepared by the hydrothermal method in this research and named 1G/TiO₂, 5G/TiO₂ and 10G/TiO₂, respectively. First, the graphite oxide solution prepared by ultrasonication and mixed with different dosages of TiO₂. Then, the mixture placed into a Teflon-lined autoclave and oven-heated to 120°C for 3h. The final products collected after centrifugation and drying.

Diffractionmeter PANalytical X'Pert PRO equipped with conventional X-ray tube (Cu K α radiation, 40 kV, 30 mA) used due to collective diffraction patterns. Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were obtained using a Zeiss EM900 transmission electron microscope with accelerating voltage of 80 keV. TEM images were analyzed using the Digital Micrograph software package (Gatan, Inc.) with at least 100 particles imaged and analyzed for each sample to determine the average diameter. In order to determine surface areas of samples, nitrogen adsorption-desorption isotherms at liquid nitrogen temperature using a Coulter SA3100 instrument with 15min of outgas at 150°C applied and The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method used for surface area calculation.

The reaction run in a double-walled quartz reactor equipped with three different light sources using 4.5L min⁻¹ CO₂. Before the reaction, CO₂ purged into 1L of distilled water in order to remove dissolved O₂. The light intensity of 254nm, 365nm and visible lights included 9.7, 5.3 and 1358 Wm⁻², respectively. By circulating the water in the mezzanine of the reactor, the temperature controlled. A Gas chromatograph (HP, G1800A) with a mass detector equipped with a capillary column utilized. He as a carrier gas used to analyse the products. The mass detector heated up in two different stages: (1) Heating from room temperature to 45°C by 4°Cmin⁻¹ ramp and (2) reaching 150°C from 45°C at 30°Cmin⁻¹ heating ramp.

Results and Discussion

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns and TEM images of G/TiO₂ samples. Major phase of Anatase (PDF 21-1272) displayed in all samples. The graphene showed a peak at $2\theta=26.50^\circ$ increasing in intensity with the amount of graphene in nanocomposites. BET surface area and pore structure of the synthesized samples listed in Table 1. Clearly, by increasing of G content, the surface area of photocatalysts increased attributed to a more effective dispersion of materials taken place. TEM images reveal that all samples are in nano-size range with average particle size of nearly 12 nm for all samples.

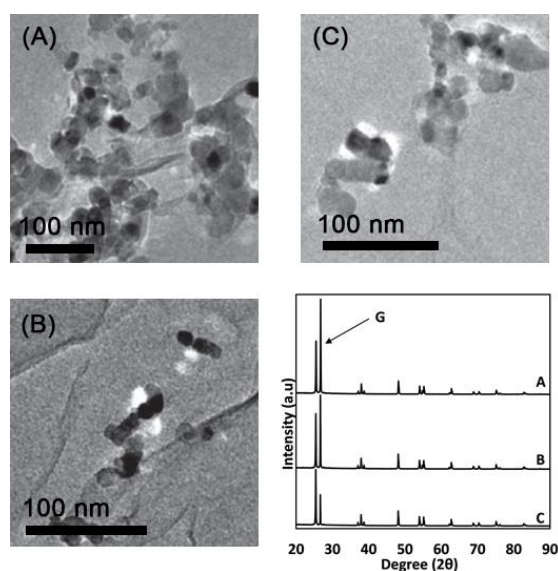


Fig. 1. TEM images and XRD patterns of A) 10 wt.% G/TiO₂, B) 5 wt% G/TiO₂, C) 1 wt% G/TiO₂.

Table 1. BET-BJH results of the synthesized catalysts

Sample	BET	
	Surface area (m ² /g)	Mean diameter (nm)
1G/TiO ₂	5.73	30.689
5G/TiO ₂	5.95	31.664
10G/TiO ₂	6.08	42.265

The efficiency of CO₂ reduction under G/TiO₂ with different G loading provided in Fig. 2. All samples showed the production of formic acid and methanol as main products with the yield of the former far greater than that of the latter. The reason that could be attributed to this phenomenon would be the difference between the electron of HCOOH (6 electrons) and CH₃OH (2 electrons). According to Fig. 2, result revealed by increased G loading; the yield of formic acid and methanol enhanced dramatically. This rationalized through the followings; the inhabitation of recombination of the electrons and holes by transformation of the photo-irradiated electrons from TiO₂ to G leading to superior charge transfer ability of the G. Moreover, through increasing of the G loading, the BET surface area enhanced resulting in improved CO₂ reduction due to more active photocatalytic reaction sites created.

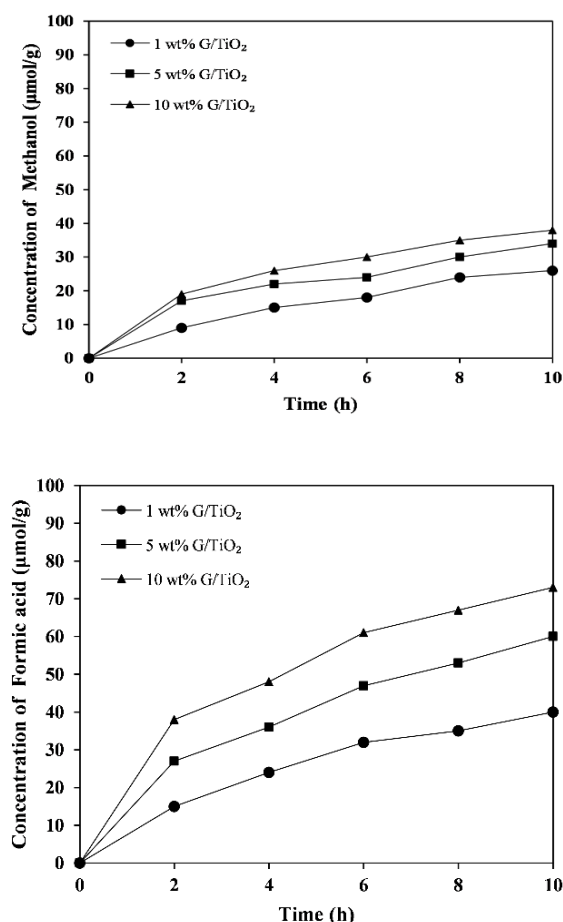


Fig. 2. Photocatalytic reduction of carbon dioxide under visible light irradiation by varies graphene loading for G/TiO₂ samples.

Conclusion

In this study, different content of G (1, 5 and 10 wt%) in G/TiO₂ photocatalyst prepared to achieve highly active photocatalyst for reduction of CO₂ greenhouse gas towards energy bearing products. These materials characterized through the XRD and BET techniques in order to observe the physiochemical properties. It was shown that the 15wt.% G/TiO₂ was the optimized species, in terms of providing the highest activity for the CO₂ reduction to renewable fuel. Moreover, this research revealed enhancement of the percentage of G in the catalysts correspondingly increased the catalyst efficiency because of the higher charge transfer ability and surface area created.

References

- [1] Roy S.C., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Acs Nano* 4, 1259-1278 (2010).
- [2] Jiang Z., Xiao T., áL Kuznetsov V., áP Edwards P. Turning carbon dioxide into fuel. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368, 3343-3364 (2010).
- [3] Inoue T., Fujishima A., Konishi S., Honda K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* 277, 637-638 (1979).
- [4] Kitano M., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* 325, 1-14 (2007).
- [5] Hussain M., Ceccarelli R., Marchisio D. L., Fino D., Russo N., Geobaldo F. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 157, 45-51 (2010).
- [6] Tahir M., Amin N.S. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 560-579 (2013).
- [7] Wang W. N., Jiang Y., Fortner J. D., Biswas P. Nanostructured Graphene-Titanium Dioxide Composites Synthesized by a Single-Step Aerosol Process for Photoreduction of Carbon Dioxide. *Environmental Engineering Science*, 31, 7 428-434 (2014).
- [8] Tan L. L., Ong W. J., Chai S. P., Mohamed A. R. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nanoscale Res Lett*, 465, 1-9 (2013).

- [9] Wang H., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. Journal of the American Chemical Society 132, 7472-7477 (2010).

معرفی آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن

پژوهشگاه نیرو
گروه شیمی و فرایند
آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن

آدرس: شهرک غرب- انتهای
بلوار شهید دامن- پژوهشگاه
نیرو
شماره تماس: ۸۸۰۷۹۴۰۰
داخلی: ۴۱۷۶
asabzi@nri.ac.ir

آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن

کنترل کیفیت سوخت و روغن مورد استفاده در صنعت برق، در افزایش طول عمر تأسیسات و تجهیزات و جلوگیری از توقف در تولید برق نقش بسیار مهمی دارد. در همین راستا آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن پژوهشگاه نیرو با سابقه‌ی طولانی یکی از مجهزترین آزمایشگاه‌ها در این زمینه می‌باشد.

آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن در رابطه با تعیین مشخصات فنی و کنترل کیفیت سوختها و روغنهای مورد استفاده در صنعت برق و ارائه نظرات کارشناسی و همچنین ارائه خدمات آزمایشگاهی به پروژه‌های تحقیقاتی در دست انجام مربوط به صنعت برق فعالیت می‌نماید.

مواد مورد آزمون

- ✓ روغن‌های عایقی؛ روغن‌های بستری و روغن‌های معدنی
- ✓ روغن‌های صنعتی؛ روغن‌های کمپرسور، روغن‌های هیدرولیک، روغن ترمزها، روغن موتور ها و روغن‌های توربین
- ✓ سوخت: سوخت‌های سبک و سنگین
- ✓ گریس: گریس‌های پایه گلسیم، لیتیم و یتونی

معرفی آزمایشگاه مرجع سوخت و روغن

دامنه فعالیت ها	تجهیزات	همکاری با شرکت ها و صنایع
✓ انجام آزمون های کنترل کیفی روغن لئالاس ✓ کار کرده و تفسیر نتایج مطابق IEC 60422 ✓ انجام آزمون های کنترل کیفی روغن لئالاس ✓ لو مطابق IEC 60296 ✓ پایش وضعیت ترانسفورماتور و کاتده عایقی با استفاده از گاز کروماتوگرافی، تست فوریفورال و DP مستقیم ✓ انجام تست های کنترل کیفیت روغن های توربین، هیدرولیک، روانکاری، دنده و ... ✓ انجام آنالیزهای مربوط به سوخت های گازوئیل و مازوت ✓ انجام تست های مربوط به نمونه های گریس	□ دستگاه های آنالیز GC TOGA, GC-MS, HPLC □ دستگاه های اندازه گیری خواص فیزیکی و شیمیایی و الکتریکی روغن های عایقی (کشش سطحی، ولتاژ شکست عایقی، اسیدیته و ...) □ دستگاه های لازم جهت کنترل کیفیت روغن های صنعتی (شامل روغن توربین، هیدرولیک، کمپرسور، گیربکس، دیزل، موتور و ...) (آزاد سازی هسوا، تتراتسور، گسارل فیشر، ویسکومتر، تست کف و ...) □ دستگاه های لازم جهت کنترل کیفیت و اندازه گیری خواص سوخت های صنایع (پمپ گازیت، فلش پوینت بسته، اندازه گیری نقطه ریزش و ...)	○ شرکت های مدیریت تولید و مدیریت توزیع برق ○ شرکت های برق منطقه ای ○ نیروگاه ها ○ شرکت های تابعه صنعت برق ○ شرکت های سازنده نیروگاه ها و پالایشگاه ها ○ مجتمع های پتروشیمی ○ پالایشگاه ها ○ مناطق عملیاتی انتقال گاز ○ سازمان پتادر و گشتیرانی ○ صنایع سیمان
		
پژوهشگاه نیرو NRI Niroo Research Institute	پژوهشگاه نیرو NRI Niroo Research Institute	پژوهشگاه نیرو NRI Niroo Research Institute