

Application of silica nanoparticles functionalized with amine polymer as an inhibitor for cooling tower of thermal power plants

Majid Ghahraman Afshar, Mohsen Esmaeilpour*, Ashakan Zolriasatein, Ehsan Niknam
*Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute
(NRI), Tehran, Iran*

Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir

Abstract

The synthesis of a corrosion inhibitor and its application as a replacement of amine corrosion inhibitors in the cooling tower of thermal power plants are proposed here. In the next step, the performance of the proposed inhibitor is compared with other commercial amine corrosion inhibitors from a technical-economic point of view. For this purpose, silica nanoparticles with a size of 45 nm are extracted from rice husk as a rich source of silica using a multi-step method. Silica nanoparticles are obtained after hydrothermal reaction and calcination. Afterwards, polymer dendrimer molecules supported on silica nanoparticles with saturated amine groups are synthesized as nano inhibitors. The properties and characteristics of the synthesized nano inhibitor are investigated using XRD, FTIR, TGA, DLS, BET, FE-SEM and TEM techniques. After ensuring the synthesized corrosion inhibitor, chemical and electrochemical performance experiments including weight loss test, Tafel polarization and impedance spectroscopy are performed in corrosive environments in the presence and absence of inhibitor. Based on the results from the performance tests, the technical-economic justifications of using this inhibitor in the cooling tower of industries and especially power plants are investigated. The corrosion rate in the absence of corrosion inhibitors for corrosion coupons of carbon steel, copper and admiralty is two times higher than the corrosion rate in the presence of commercial inhibitors (PBTC and HEDP) and 4 times higher than the proposed inhibitor (FNSI). Based on the CV results in corrosive environment, the lowest corrosion rates are related to FNSI, PBTC and HEDP, respectively. Therefore, the proposed inhibitor is selected as the superior inhibitor in CV test. To investigate the effect of copper scale inhibition, the HEDP inhibitor has a very good anti sealant effect and other commercial and proposed inhibitors do not have much anti sealant effect. On the other hand, the proposed inhibitor has the ability to be recovered and reused which other inhibitors do not have these properties. This synthetic inhibitor is made from disposable materials, is available, cheap (rice husk), environmentally friendly and can be prepared at a lower cost.

Keywords: Functionalized silica nanoparticles, corrosion inhibitor, cooling tower, thermal power plant, amine inhibitor

کاربرد نانوذرات سیلیکا عامل دار شده با پلیمر آمینی به عنوان بازدارنده خوردگی برج خنک کن نیروگاه های حرارتی

مجید قهرمان افشار، محسن اسماعیل پور*، اشکان ذوالریاستین، احسان نیکنام

استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

*درس پست الکترونیک نویسنده مسئول: mesmaeilpour@nri.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، سنتز یک بازدارنده خوردگی و کاربرد آن به عنوان جایگزین بازدارنده های خوردگی آمینی در برج خنک کن نیروگاه های حرارتی در دستور کار قرار گرفت. در نهایت عملکرد بازدارنده پیشنهادی از نقطه نظر فنی-اقتصادی با سایر بازدارنده های خوردگی تجاری آمینی موجود در بازار قیاس گردید. بدین منظور، نانوذرات سیلیکا با اندازه ۴۵ نانومتر با استفاده از یک روش چند مرحله ای از پوسته برنج به عنوان یک منبع غنی از سیلیکا استخراج شد. پس از واکنش هیدروترمال و کلسینه شدن، نانوذرات سیلیکا حاصل شد. سپس، مولکول های دندریمر پلیمر ساپورت شده بر روی نانوذرات سیلیکا با گروه های اشباع آمینی سطحی به عنوان نانوبازدارنده سنتز شدند. خصوصیات و ویژگی های نانوبازدارنده سنتزی با بکارگیری تکنیک های XRD، FTIR، TGA، DLS، BET، FE-SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با حصول اطمینان از سنتز این بازدارنده خوردگی، آزمون های عملکردی شیمیایی و الکتروشیمیایی شامل آزمون کاهش وزن، آزمون پلاریزاسیون تافل و آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس در محیط های خورنده در حضور و عدم حضور بازدارنده انجام شد. در نهایت براساس نتایج بدست آمده از آزمون های عملکردی، توجیهات فنی-اقتصادی کاربرد این بازدارنده در برج خنک کن صنایع و بطور ویژه نیروگاه ها مورد بررسی قرار گرفت. میزان خوردگی در عدم حضور بازدارنده های خوردگی برای کوبین های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی به میزان ۲ برابر بیشتر از خوردگی در حضور بازدارنده های تجاری (PBTC و HEDP) و ۴ برابر بیشتر از بازدارنده پیشنهادی (FNSI) می باشد. براساس نتایج ولتامتری چرخه ای در محیط خورنده، کمترین نرخ خوردگی به ترتیب مربوط به PBTC، FNSI و HEDP می باشد و از اینرو بازدارنده پیشنهادی به عنوان بازدارنده برتر در این آزمون انتخاب می گردد. در آزمون بررسی اثر بازدارندگی رسوب مس، بازدارنده HEDP اثر ضدرسوبی بسیار مناسب و سایر بازدارنده های تجاری و پیشنهادی تأثیر چندانی بر رسوب زدایی ندارند. از سوی دیگر بازدارنده پیشنهادی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد دارد که سایر بازدارنده ها ندارند و این بازدارنده سنتزی از مواد دورریز، قابل دسترس، ارزان (پوسته برنج)، سازگار با محیط زیست و با هزینه پایین تر قابل تهیه می باشد.

واژه های کلیدی: نانوذرات سیلیکا عامل دار شده، بازدارنده خوردگی، برج خنک کن، نیروگاه حرارتی، بازدارنده آمینی

۱-مقدمه

خوردگی به عنوان پدیده ای مخرب و هزینه بر به اشکال مختلف و زیان بار صنایع را درگیر کرده که از صنایع ویژه در معرض خوردگی که هدف اصلی این گزارش می باشد، صنعت برق را می توان نام برد. خوردگی در صنعت برق در بخش هایی نظیر شبکه تولید، انتقال و توزیع برق حادث می گردد که این تحقیق بطور ویژه روش های بازدارندگی خوردگی در بخش تولید و صنایع نیروگاهی را در سرفصل اهداف خود جای می دهد. آثار این پدیده مخرب به صورت ایجاد خسارات مالی در راستای تعویض و تعمیر قطعات خورده شده، بازده پایین انتقال، توزیع، بویژه تولید نیروی برق و بطور کلی هزینه های مستقیم و غیرمستقیم نمایان می گردد [۱-۳].

هدف اصلی در این گزارش، گردآوری اطلاعات پیرامون پدیده خوردگی در نیروگاه های حرارتی، بررسی پیامدهای ناشی از آن و در نهایت جمع بندی و ارائه روش های جلوگیری از پدیده خوردگی در نیروگاه های حرارتی می باشد. در مقدمه این اثر، تعاریف اولیه

خوردگی و انواع خوردگی‌ها به طور عمومی معرفی و بررسی شده است. اهمیت بررسی و بازدارندگی خوردگی نیروگاهی در صنعت برق و بطور ویژه در نیروگاه‌ها با بیان جزئیات مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۷-۴].

خوردگی در دو سمت آب و آتش در صنعت نیروگاهی حادث می‌گردد که خوردگی سمت آب در نیروگاه‌ها از دسته خوردگی‌های تر محسوب می‌گردد. این نوع خوردگی در تجهیزات فلزی (نظیر بویلر، کندانسور، برج آب خنک‌کن و ...) که به‌طور مستقیم در معرض تماس با آب قرار می‌گیرد حادث می‌گردد. عوامل اصلی خوردگی سمت آب نیروگاه‌ها شامل اکسیژن محلول، اسیدهای محلول و دمای بالای آب می‌باشد. خوردگی تر سطح تجهیزات نیروگاهی (عمدتاً استیل) با افزایش دما و افزایش میزان ناخالصی‌های آب تشدید می‌گردد. روش‌های کاهش نرخ خوردگی نیروگاهی را می‌توان به دو دسته عمده روش‌های جلوگیری و کنترل خوردگی دسته‌بندی کرد. دسته نخست به انتخاب مواد بازدارنده محلول در آب و همچنین پوشش‌دهی سطوح تجهیزات به کار رفته اشاره دارد و دسته دوم شامل روش‌های تصفیه آب، استفاده از رژیم‌های کنترلی و همچنین حفاظت کاتدی و آندی قرار می‌باشد [۱۰-۸].

در میان روش‌های بازدارنده خوردگی، بازدارندگی بر پایه مواد پوششی فیلم‌ساز از موارد بسیار کاربردی و نوین صنعت نیروگاهی می‌باشند. در روش‌های پوششی، پوشش‌های بازدارنده خوردگی بر روی سطح تجهیزات قرار می‌گیرند و با تشکیل لایه نازکی، سطح فلز را از خوردگی محافظت می‌کنند. در این راستا، استفاده از آمین‌های لایه‌ساز یک رویکرد مناسب برای کنترل خوردگی در سیستم‌های خنک‌کن به شمار می‌آیند. آمین‌های لایه‌ساز با تشکیل یک لایه چسبنده آب‌گریز آلی بر روی سطح فلز از تماس بین سطح فلز و آب جلوگیری می‌کند. این آمین‌ها به دلیل دارا بودن وزن مولکولی بالا و داشتن یک سر قطبی که به سطح لوله می‌چسبد و سر مجاور که خواص غیرقطبی دارد مانع جذب رسوبات به روی سطح می‌گردند و از خوردگی بازدار می‌شوند. آمین‌های پوششی عملیات جداسازی رسوبات و محصولات خوردگی را آسان‌تر کرده و رسوبات راحت‌تر از سطح فلز زدوده می‌شوند [۱۳-۱۱].

از معایب آمین‌های لایه‌ساز می‌توان به قیمت بالای آنها، همچنین توانایی پایین پوشش‌دهی و عدم قابلیت بازیابی آنها اشاره نمود که در این طرح تحقیقاتی سنتز نوعی از آمین‌های پوششی با ساختار نانو معرفی گردیده است که در ساختار پیشنهادی عیوب مذکور مرتفع گردیده است. نانو ساختار سنتزی پیشنهادی دارای مزایا و ویژگی‌های بارزی از قبیل سطح ویژه بالا، قابلیت تماس و پوشش عالی با سطح فلز، مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی (استخراج از پوسته برنج به‌عنوان یک ماده دسترس، ارزان قیمت و دورریز)، قابلیت بازیابی از چرخه (به دلیل وجود بستر سیلیکاتی و جامد بودن نانوپوشش فیلم‌ساز) و فراوانی گروه‌های عاملی آمینی به‌عنوان سایت‌های فعال بر روی نانوذرات سیلیکا می‌باشد [۱۶-۱۴].

روش سنتز این نانو ساختار شامل چندین مرحله با قابلیت تولید انبوه بر پایه استفاده از مواد زیست توده (پوسته برنج) با قیمت بسیار پایین می‌باشد. در سالیان اخیر توسعه سنتز سریع نانوذرات سبز، مقرون به صرفه و غیرسمی از ضایعات کشاورزی به‌عنوان یک موضوع در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است. پوسته برنج یک محصول کم ارزش از آسیاب برنج می‌باشد که محتوای سیلیکای موجود در آن حدود ۹۴٪ شناخته شده است که منبع غنی از سیلیکا می‌باشد. در این پژوهش نانوسیلیکا از پوسته برنج که با یومس، سبز، قابل دسترس و سازگار با محیط زیست استخراج می‌شود که جنبه اقتصادی بودن نانوبازدارنده خوردگی را توجیه می‌کند. استخراج نانوسیلیکا از پوسته برنج دارای مزایا به شرح صرفه اقتصادی بالا، پایداری بالا در شرایط دمایی و فشاری، نسبت سطح به حجم عالی و اثرات کوانتومی در کاربرد به عنوان بستر می‌باشد.

در این روش به منظور تولید سیلیکات توده‌ای، پوسته برنج به منظور حذف ترکیبات کربنی (کلسینه شدن) در کوره قرار می‌گیرد و سپس با اسیدشویی، آلودگی فلزی سیلیکات حذف می‌گردد. به منظور سنتز نانوسیلیکا از سیلیکات توده‌ای، در ابتدا سیلیکات به نمک سدیم سیلیکات تبدیل شود و بعد در حضور اسید، فعال‌کننده سطحی، اعمال امواج فراصوت در روش هیدروترمال و به دنبال آن با کلسینه شدن به نانوسیلیکا تبدیل می‌گردد. نانوسیلیکای سنتز شده سپس به وسیله روش‌های مرحله به مرحله با مولکول‌های دندریمر پلیمر عامل‌دار می‌شوند و در نتیجه بازدارنده خوردگی آمینی مورد نظر سنتز می‌شود [۱۹-۱۷].

تعیین مشخصه ساختاری بازدارنده خوردگی آمینی با تکنیک‌های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، مادون قرمز تبدیل فوری، توزیع اندازه ذرات، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز حرارتی و ناحیه سطح ویژه انجام می‌گیرد. سپس آزمون‌های عملکردی

این بازدارنده خوردگی سنتزی در پایلوت خوردگی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور میزان خوردگی نمونه فلزی (فولاد کربن) شبیه‌سازی شده به عنوان تجهیز نیروگاهی تحت تأثیر عوامل خوردنده (محیط کلره و سولفات) در حضور و عدم حضور بازدارنده سنتزی بررسی می‌گردد. به دنبال آن نتایج حاصل از عملکرد بازدارنده به روش‌های وزنی و الکتروشیمیایی (آزمون پلاریزاسیون تافل، امپدانس، پتانسیومتری و ولتامتری چرخه‌ای) مورد بررسی قرار می‌گیرد و با بازدارنده های تجاری HEDP و PBTC مورد قیاس قرار می‌گیرد. [۲۰-۲۲].

بازدارنده HEDP یا هیدروکسی اتیل دی فسفونیک اسید یک بازدارنده خوردگی قوی است که به طور گسترده در صنایع مختلف برای جلوگیری از خوردگی و رسوب استفاده می‌شود. اتیدرونیک اسید یا HEDP نوعی بازدارنده رسوب و خوردگی می‌باشد که متعلق به گروه اسید فسفونیک آلی است. این ماده می‌تواند با یون‌های آهن، مس، روی و سایر یون‌های فلزی واکنش دهد و ترکیبات شیمیایی پایدار را ایجاد کند. به این ترتیب، این ماده برای از بین بردن مواد اکسیدشده روی سطوح فلزات، مناسب است. این ماده معمولاً در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، عملکردی عالی و اثربخشی مطلوبی برای مهار خوردگی از خود نشان می‌دهد. همچنین این ماده از پایداری شیمیایی خوبی در محیط‌های با pH بالا برخوردار است. علاوه بر این اتیدرونیک اسید یا HEDP به سختی هیدرولیز می‌شود و در محیط‌های پر نور و با دمای معمولی به سختی تجزیه می‌شود. تحمل اکسیداسیون اسید یا قلیا و کلر آن بهتر از سایر اسیدهای آلی فسفونیک اسید (نمک) است. این ماده می‌تواند با یون‌های فلزی موجود در سیستم آب واکنش دهد و کمپلکس هگزا-عنصر، به‌ویژه یون کلسیم را تشکیل دهد. این ماده هنگامی که همراه با سایر مواد شیمیایی تصفیه آب ساخته می‌شود، اثرات هم‌افزایی ایده‌آلی از خود نشان می‌دهد. اتیدرونیک اسید یا HEDP هم به صورت جامد و هم به صورت مایع تولید و عرضه می‌شود. حالت جامد آن به صورت پودر کریستال سفید رنگ و محلولی با خلوص بالا می‌باشد که برای مناطق سرد زمستانی مناسب است. به دلیل خلوص بالای این ماده، به ویژه از آن به عنوان پاک‌کننده در صنایع الکترونیک و افزودنی در مواد شیمیایی روزانه استفاده می‌شود. در حالی که حالت مایع آن، محلول آبی شفاف، بی‌رنگ تا زرد کم‌رنگ می‌باشد [۹، ۱۹، ۲۳].

بازدارنده PBTC، یا فسفونوبوتان-۱،۲،۴-تری کربوکسیلیک اسید، یک بازدارنده خوردگی قوی است که به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله تصفیه آب، پتروشیمی و صنایع غذایی استفاده می‌شود. این بازدارنده با تشکیل لایه محافظ بر روی سطح فلز، از خوردگی جلوگیری می‌کند و همچنین می‌تواند به عنوان یک ضد رسوب نیز عمل کند. فسفونوبوتان یک عامل موثر در ضد رسوب و خوردگی است و تثبیت‌کننده خوبی برای نمک روی است. PBTC را می‌توان در مواردی از درجه حرارت بالا، سختی بالا، قلیایی بالا و شاخص غلظت بالا استفاده کرد، بازدارنده PBTC معمولاً همراه با نمک روی، کوپلیمر، ارگانوفسفین، ایمیدازول و دیگر مواد شیمیایی تصفیه آب استفاده می‌شود. بازدارنده PBTC در یک مولکول سه گروه کربوکسیل دارد. این کربوکسیلیک اسیدهای چند منظوره با گروه هیدروکسیل ساختاری کووالانسی ایجاد می‌کند. کربوکسیلیک اسیدها مشتقات آمیدی ایجاد می‌کنند. فسفونوبوتان با نام اختصاری PBTC در دو فرم پودری و محلول موجود می‌باشد. فرم محلول آن به صورت مایع زرد رنگ و شفاف می‌باشد. سیستم های آب صنعتی اغلب از رسوبات معدنی نامطلوب مانند کربنات کلسیم، فسفات کلسیم، سیلیکات منیزیم و غیره رنج می‌برند. مواد افزودنی سنتزی آب مانند فسفونات ها و فسفونوکربوکسیلات ها مهمترین بازدارنده های رسوب در بسیاری از سیستم های صنعتی هستند. طراحی بازدارنده های کارآمد و مقرون به صرفه و همچنین مطالعه ساختار و عملکرد آنها در سطح مولکولی از زمینه های مهم تحقیقاتی هستند [۱۰].

با توجه به ویژگی‌های بارز نانوذرات همچون نسبت سطح به حجم بالا و بروز اثرات کوانتومی و قابلیت اشباع سطحی عالی با گروه‌های آمینی این نانوپوشش، میزان مصرف نانوسیلیکا عامل‌دار شده به عنوان بازدارنده در قیاس با آمین در حدود ۸۰٪ کاهش را ایجاد می‌نماید. تولید انبوه این نانوپوشش بازدارنده خوردگی از دو جنبه کلیدی توجیه اقتصادی دارد. در درجه اول پایه این بازدارنده، نانوسیلیکا استخراج شده از پوسته برنج به عنوان ماده‌ای دور ریز، سازگار با محیط زیست، قابل دسترس در کشور و بسیار ارزان می‌باشد. از طرف دیگر، میزان آمین مصرف شده در پروسه سنتز بازدارنده به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد (با توجه به بکارگیری آمین‌ها بروی نانوذرات سیلیکا). از دیگر ویژگی‌های کلیدی نانوبازدارنده خوردگی می‌توان به قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن اشاره

نمود. برخلاف آمین‌های معمول (بدلیل پیوندهای هیدروژنی گروه‌های آمینی با مولکول‌های آب) که محلول در آب می‌باشند، نانوپوشش بازدارنده با پایه سیلیکاتی یک ترکیب هتروژن می‌باشد که قابلیت جداسازی و استفاده مجدد را امکان‌پذیر می‌سازد که در شرایطی نظیر اورهال و تعمیرات نیروگاهی این نکته بسیار کلیدی و از توجیه اقتصادی بالایی برخوردار می‌باشد. در نیروگاه‌های حرارتی از آب به عنوان یک سیال حرارتی استفاده می‌شود. در چنین شرایطی، املاح و سختی موجود در آب بر اثر شوک دما جدا شده و به صورت رسوب بر روی سطوح بویژه سطوح فلزی رسوب می‌کنند. این رسوبات از مهمترین عوامل فرسایش و پلاریزاسیون در تأسیسات حرارتی و برودتی هستند. علاوه بر فرسایش و پلاریزاسیون تجهیزات، وجود رسوبات مقدار قابل توجهی از انرژی را نیز به دلیل عدم تبادل حرارت هدر داده و راندمان تأسیسات را می‌کاهد. اثر رسوب بر اتلاف انرژی و از بین رفتن خواص مواد از موارد بسیار مهم صنعت نیروگاهی محسوب می‌گردد به طوری که طراحی و سنتز مواد ضد رسوب از اولویت‌های اصلی صنعت برق به شمار می‌رود. از اینرو در کار حاضر سنتز نانوبازدارنده خوردگی از مواد بایوساید به منظور سنتز نانوسیلیکا و سپس عامل‌دار کردن آن با مولکول‌های دندریمر پلیمر آمینی انجام گرفت که پس از تعیین مشخصه این نانوبازدارنده، آزمون‌های عملکردی در پایلوت خوردگی و با بکارگیری روش‌های وزنی و الکتروشیمیایی انجام گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌ها

حلال‌ها و مواد شیمیایی موردنیاز در پژوهش حاضر از شرکت‌های سیگما-آلدریج و مرک تهیه شده و بدون انجام مراحل خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. بازدارنده خوردگی نانوسیلیکای عامل‌دار شده پیشنهادی با نام مخفف FNSI سنتز و تعیین مشخصه گردیده است. همچنین ترکیبات بازدارنده خوردگی تجاری شامل اتیدرونیک اسید (HEDP) و فسفونو بوتان (PBTC) به صورت تجاری تهیه و خریداری گردید. کوپن‌های فولاد کربن و مس نیز از شرکت انرژی سمنان تهیه شدند. به منظور ایجاد محیط رسوب-کننده از دستورالعمل آزمون NACE standard TM0374-2001, Item No 21208 استفاده شده است. جهت تهیه محیط سولفات‌ی ذکر شده از مواد NaCl ، CaCl_2 و Na_2SO_4 خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شده است. به همین ترتیب برای تهیه محیط رسوب‌کننده کربناتی از NaCl ، MgCl_2 و NaHCO_3 خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شده است. جهت تهیه شرایط مورد نیاز برای آزمون‌های الکتروشیمیایی از ترکیب یون کلرید در حدود غلظتی 1000 ppm و غلظت سولفات در حدود 500 ppm استفاده شده است که برای یون‌های سولفات و کلرید به ترتیب از نمک‌های سولفات سدیم و NaCl خریداری شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. از 50 میلی‌لیتر رزین، 1 قطره کاتالیزور کبالت و 6 قطره سخت‌کننده جهت عایق‌کاری و مانع نمونه فلز استفاده شد. به منظور بررسی آزمون‌های میزان کاهش وزن کوپن مس و فولاد کربن از پایلوت نصب شده در نیروگاه منتظر قائم به صورت آزمایشی در بازه زمان 15 روزه با اعمال محیط خورنده به تنهایی (آزمون کنترل) و محیط خورنده به همراه بازدارنده خوردگی (آزمون اصلی) استفاده شد. کاهش میزان خوردگی و همچنین پارمترهای بین‌المللی از طریق انجام محاسبات پایه‌ای گزارش گردید.

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM208 به منظور بررسی و ارزیابی اندازه ذرات سنتزی استفاده شد. در آنالیز TEM نمونه‌های پودری را به الکل اضافه می‌کنند و به وسیله التراسونیک پودر را در مایع دیسپرس می‌کنند. سپس برای تصویربرداری مقداری از کلویید ایجاد شده بر روی گریدی با پوشش کربن قرار داده می‌شود. با خشک شدن کلویید روی گرید نمونه برای تصویربرداری آماده می‌شود و در محفظه نمونه قرار داده می‌شود. بررسی مورفولوژی نانوذرات با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل HITACHI S-4160 انجام گرفت. از آنجا که نمونه‌های پودری در محیط خلاء در محفظه SEM ممکن است در فضا پراکنده شوند، باید تحت فرآیند آماده‌سازی قرار گیرند. پودرهای در ابعاد نانو باید در یک حلال فرار با استفاده از روش اولتراسونیک توزیع شوند و سپس یک قطره کوچک از آن را بر روی زیرلایه مناسب لایه‌نشانی نمود. از دستگاه آنالیز توزین

حرارتی مدل Perkin Elmer instrument به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی تحت گاز نیتروژن و با سرعت $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Shimadzu FT-IR 8300 برای بررسی مرحله به مرحله سنتزی و بررسی تأیید ساختاری نانوبازدارنده استفاده شد. در آنالیز FT-IR، فرایند آماده‌سازی قرص‌های نمونه و پتاسیم برمید به این صورت است که حدوداً 0.5 میلی‌گرم از نمونه جامد را همراه با 100 میلی‌گرم ماتریس پتاسیم برمید (KBr) پودر می‌کنند تا اندازه ذرات پودری به کمتر از $2\mu\text{m}$ برسد، سپس مخلوط پودری را تحت فشار 10000PSi تا 15000PSi فشرده می‌کنند و آن را در محیط خلاء به صورت قرصی شفاف به قطر 1.2 سانتی‌متر در می‌آورند. سپس قرص‌های تهیه شده را برای تابش طیف IR در محل نمونه دستگاه قرار می‌دهند. از پراش اشعه ایکس (Bruker AXS D8-advance X-ray diffractometer) برای بررسی ساختاری نانوذرات در طول موج 1.5418nm و تابش $\text{CuK}\alpha$ استفاده شد. بطور کل XRD نیاز به آماده‌سازی سخت و پیچیده‌ای ندارد. معمولاً در آزمایش XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. نمونه‌ی پودری، شامل صفحات نمونه می‌باشد که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند. این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می‌شود و ذرات این پودر باید کوچکتر از 50 میکرومتر باشند. از دستگاه مدل HORIBA-LB550 برای بررسی توزیع اندازه ذرات با استفاده از یک منبع نور از جنس نئون-هلیوم و طول موج 633 استفاده شده است. به منظور آماده‌سازی نمونه برای آنالیز DLS در ابتدا مقداری از نمونه در حلال اتانول ریخته شده و با دستگاه التراسونیک دیسپرس می‌شود. سپس نمونه با سرنگ یا میکروسپمپلر به مقدار مورد نیاز برداشته شده و سپس به درون کیبوت (ظرف مخصوصی است که نمونه برای اینکه داخل دستگاه قرار بگیرد، درون آن ریخته می‌شود) انتقال داده می‌شود. جهت پایش میزان پلاریزاسیون و اثر بازدارنده‌ها در محلول خورنده از دستگاه اندازه‌گیری پتانسیو استات/گالوانواستات از شرکت Palmsens هلند مدل PS4 استفاده شده است. از الکترود پلاتین به عنوان الکترود مقابل (Counter) و الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع (Reference) استفاده شد. از دستگاه لحیم‌کاری و سیم مسی افشان به منظور تهیه الکترود کار استفاده شده است. نرم‌افزار مورد استفاده در این کار جهت رسم نمودار نیز PSTrace 5.2 می‌باشد. یک سطح کوچک به اندازه 1 سانتی‌متر مربع از فلز فولاد کربن و مس مورد استفاده در سیکل خنک‌کن نیروگاه‌ها جهت نمونه فلز استفاده شده است. به منظور اختلاط و همزدن محلول‌های رسوبی و مورد آزمایش از دستگاه اولتراسونیک شرکت Elmasonic مدل S30H استفاده شده است. همچنین به منظور شبیه‌سازی برج خنک‌کن نیروگاه برای کوپن-گذاری از پابلوت نیروگاه منتظر قائم بهره گرفته شده است.

به منظور بررسی و ارزیابی روش‌ها و مواد شیمیایی نو، سیستم تست چرخشی با پارامترهای مشابه سیستم خنک‌کن واقعی طراحی و ساخته شده تا بتوان به راحتی مواد شیمیایی و شرایط پیشنهادی را در آن پیاده نموده و اثرات آن را در دوره‌های زمانی مورد نظر ارزیابی کرد. همچنین به منظور رسیدن به نتایج بهتر می‌توان آزمون‌های مورد نیاز را نیز بر اساس شرایط خنک‌کنندگی واقعی در نیروگاه‌ها طراحی و پیاده‌سازی نمود. ساخت یک دستگاه تا حد امکان نزدیک به شرایط نیروگاهی برای انجام تست‌ها انجام شده است. سیستم خنک‌کن شبیه‌سازی شده یا همان تست لوب از دو مخزن، پمپ، فلومتر و لوله کشی عبور جریان و کوپن‌گیرها و کوپن‌هایی که در مسیر عبور آب قرار گرفته تشکیل شده است. در ادامه هر یک از اجزاء مورد بررسی قرار می‌گیرند.

در این سیکل دو مخزن در نظر گرفته شده است یکی از مخازن جهت تأمین آب در گردش لوله‌ها و دیگری جهت تأمین آب اتلافی مخزن اصلی طراحی گردیده است. مخزن اصلی دارای حجم $100 - 90$ لیتر ($30 * 60 * 60$ سانتی‌متر) می‌باشد این در صورتی است که برای مخزن آب جبرانی از مخزن کوچکتری ($30 * 60 * 30$ سانتی‌متر) استفاده شده است. به منظور جلوگیری از نشتی و تغییرات حرارتی شدید مخازن در طی فرآیند و همچنین به منظور ممانعت از ایجاد پیل گالوانیک در سیستم پابلوت، جنس آنها از مواد پلیمری انتخاب شد. سیستم کنترل دمای مخزن اصلی با توجه به اینکه آزمایش‌ها در دماهای متفاوت انجام می‌گیرد، جهت تنظیم دمای آب مخزن اصلی از یک هیتر که در جداره‌ی مخزن تعبیه شده استفاده می‌گردد که این هیتر به وسیله یک ترموستات دمای آب مخزن را در عدد خواسته شده تنظیم می‌کند.

سیستم کنترل سطح آب مخزن اصلی دو مخزن به وسیله یک خط لوله بهم متصل شده‌اند و با توجه به اینکه با گذشت زمان آب موجود در مخزن اصلی تبخیر شده و مقداری از آب مخزن اتلاف می‌شود در مخزن اصلی جهت تنظیم سطح آب و تأمین آب تبخیر

شده از مخزن آب جبرانی از یک شناور استفاده شده است. پیچ وسط مبنای سطح آب قرار گرفته است. هیتر به منظور افزایش دما و شبیه سازی دمای برج خنک کن در تانک ذخیره اصلی قرار داده می گردد و توانایی اعمال دما در بازه ۴۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد را دارد. پمپ انتخابی پمپ سانتریفیوژی است که برای کشیدن آب از مخزن اصلی و تأمین نیروی لازم جهت حرکت سیال در لوپ استفاده گردیده است. پمپ‌های سانتریفیوژی پرکاربردترین نوع پمپ آبی در صنعت هستند. به طور متوسط ۷۵ درصد پمپ‌های به کار رفته در صنعت از نوع سانتریفیوژ هستند. از آنجا که این پمپ ها همواره مقدار مشخصی از دبی آب را در یک فشار ثابت و در هر موقعیتی تأمین می کنند پمپ‌های ایده آلی به شمار می آیند. جنس پمپ انتخابی از ۳۱۶ استنلس استیل می باشد تا با مرور زمان خورده نشود. هد پمپ نیز باید در بازه ۶۰-۲۰ در نظر گرفته شد.

با استفاده از تابلو برق دما و تنظیم سطح آب مخزن اصلی و روشن و خاموش شدن پمپ کنترل می گردد. دما روی ۴۰ درجه سانتی گراد تنظیم شده است. جهت اندازه گیری و تنظیم سرعت جریان عبوری از روی نمونه ها یک فلومتر در خطوط لوله ها تعبیه شده است. در این بررسی سرعت جریان عبوری متناسب با قدرت پمپ (۱ اسب بخار) بر روی ۲,۴ متر مکعب بر لیتر تنظیم شده است. چهارچوب جهت قراردادن تجهیزات در جا نمای مناسب، از یک چهارچوب از جنس آهن به ابعاد ۲*۱*۰,۵ متر استفاده شده است. مسیر خط لوله نمونه گیر از مسیر خط لوله اصلی طراحی شده می باشد که در آن محل هایی برای قرار دادن چندین نمونه از جنس لوله های مسیر سیستم های خنک ن با ابعاد و شرایط استاندارد جهت بررسی خوردگی در نظر گرفته شده است. نمونه های مذکور با نام کوپن نیز نامیده می شوند. در این پایلوت از ۱۵ محل کوپن گذاری در سه ردیف استفاده شده است (در هر ردیف ۵ عدد). در طراحی مسیر چند نکته مورد توجه قرار گرفته است که در زیر این نکات مورد بررسی قرار می گیرد.

جریان آب از روی کوپن ها از سمت سه راهی موجود برای کوپن گیر به سمت بیرون می باشد تا جریان به صورت مغشوش روی کوپن ها نرود و خوردگی را افزایش ندهد. به همین دلیل جهت جریان از سمت پایین به بالا طراحی شده است. با توجه به اینکه سیال مورد آزمون در لوله های فلزی خوردگی ایجاد می کند و یون های محلول در سیال را بر هم می زند و همچنین در حین فرایند با اتصال کوپن ها به لوله فلزی خوردگی گالوانیکی به وجود می آورد، باید در مسیر خط لوله از لوله های پلیمری استفاده شود تا در نتایج آزمایش ها خللی ایجاد نشود. تمام مسیر از لوله های یک اینچ استفاده شده است.

در محل قرار گرفتن کوپن گیرها از سه راهی استفاده گردید تا در یک خروجی سه راهی کوپن گیر پیچ شود. در یک مسیر خط لوله متصل به پمپ از چندین کوپن گیر جهت کاهش زمان آزمون ها و کاربرد جنس های مختلف کوپن ها استفاده شده است. جهت فاصله انداختن هر کوپن گیر از کوپن گیر دیگر از یک بوشن به اندازه تقریبی ۵ سانتی متر استفاده شده است. جهت تغییر مسیر لوله از زانویی ۹۰ درجه استفاده شده است. در ابتدای خط لوله از یک شیر جهت تنظیم دبی عبوری از خط لوله استفاده شد. بعد از شیر گازی خط لوله یک فلومتر قرار داده شده تا بتوان جریان عبوری از روی کوپن ها را تخمین زد.

کوپن خوردگی یک ابزار بسیار ساده و مؤثر است. این ابزار یک تخمین کمی از نرخ خوردگی که در داخل یک سیستم عملکردی خاص در حال رخ دادن است، ارائه می دهد. کوپن ها همچنین یک سیگنال عینی از نوع خوردگی ارائه می دهند که ممکن است در سیستم تحت نظر رخ دهد. این روش شامل قرار دادن یک نمونه از متریال (کوپن) در یک محیط فرآیند برای مدت زمان معین، سپس برداشتن نمونه برای تجزیه و تحلیل است. اندازه گیری اساسی که از کوپن های خوردگی تعیین می شود، کاهش وزن است. کاهش وزن که در طول دوره در معرض محیط قرار گرفتن صورت می گیرد، به عنوان نرخ خوردگی بیان می شود. کوپن خوردگی نیز به عنوان کوپن مانیتورینگ خوردگی شناخته شده است. به منظور بررسی تاثیر مواد بازدارنده نوین و تجاری بر روی تجهیزات برج خنک کن شامل پمپ، لوله ها، کندانسور و سایر تجهیزات، کوپن هایی از جنس تجهیز مربوطه تهیه می گردد. در این تحقیق هدف بررسی خوردگی کندانسور نیروگاهی و لوله های فلزی می باشد. در این راستا کوپن آدمیرالتی (از جنس کندانسور) و کوپن کربن استیل (از جنس لوله ها) تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. از سوی دیگر کوپن مس به منظور انجام محاسبات تکمیلی خوردگی خاص مس نیز مورد استفاده قرار گرفت.

کوپن مربوطه در رک خوردگی قرار داده می گردد. در نهایت تاثیر رژیم نوین و رژیم تجاری PBTC و HEDP بر روی این کوپن ها بررسی می گردد. در کندانسورهای نیروگاهی عموماً خوردگی های زیر اتفاق می افتد.

✓ خوردگی سایشی (در ورودی لوله ها، در اثر جاگیری جسم خارجی، لرزش جسم خارجی)

✓ خوردگی گالوانیک

✓ خوردگی حفره ای و شکافی (اثر ترکیب آلیاژها، اثر pH، اثر سولفید، اثر سرعت جریان، اثر کلر

✓ آلیاژدایی یا جدایش انتخابی

هنگام کار با کوپن خوردگی، روش هایی برای قرار دادن، خارج کردن و تمیز کردن برای دستیابی به نتایج دقیق، بسیار مهم است. کوپن ها عموماً در کیسه های ضد خوردگی مهر و موم شده عرضه می شوند. هر کدام از این کوپن ها به صورت جداگانه در کیسه های ضد خوردگی قرار داده می شود تا عمر مفید آن تقریباً یک سال باشد. تا قبل از زمان استفاده نباید بسته بندی کوپن ها باز شود تا اطمینان حاصل شود که کوپن ها قبل از استفاده دچار خوردگی نشده اند.

هنگام نصب کوپن خوردگی بر روی نگهدارنده کوپن توصیه می شود که از دستکش های پاک کننده (P / N 11239) استفاده شود. این دستکش ها جهت جلوگیری از تماس رطوبت و روغن های موجود در پوست می باشد. هنگام خارج کردن کوپن از محیط و جدا کردن آن از نگهدارنده کوپن نیز باید از دستکش استفاده شود. به محض خارج کردن کوپن از محیط خورنده بایستی آن را تمیز کرده و وزن آن اندازه گیری شود.

روش های مختلفی برای تمیز کردن کوپن وجود دارد، که به دو دسته اصلی تقسیم می شوند: تمیز کردن مکانیکی و تمیز کردن شیمیایی. هر دو روش دارای مزایا و معایبی هستند. روش های تمیز کردن شیمیایی گاهی اوقات قادر به حذف آلودگی هایی که به سطح کوپن چسبیده اند، نیستند. از سوی دیگر، تمیز کردن مکانیکی ممکن است از سطح کوپن فلزی را برداشته باشد، اگرچه می توان به آسانی با محاسبه میزان خوردگی کوپن هنگام بررسی نرخ خوردگی، این مقدار جدایش را محاسبه کرد. عملیات توصیه شده جهت تمیز کردن کوپن های در معرض محیط قرار گرفته:

✓ هر کوپن باید به صورت بصری بررسی شود، از جمله تایید شماره سریال.

✓ عایق کوپن باید بدون اعمال هیچ نیرویی و یا خسارت به کوپن ها از کوپن جدا شود. اگر کوپن ها نیاز به جا به جایی دارند، اپراتور بایستی از دستکش تمیز استفاده کند.

✓ کوپن ها باید در یک حمام با یک حلال تمیز کننده مانند متیلن کلراید غوطه ور شوند. سپس کوپن ها باید با حمام اولتراسونیک با متالین کلرید تازه به مدت ۳ دقیقه غوطه ور شوند.

✓ سپس کوپن ها باید در محلول ۱۰٪ HCl شسته شوند و یا با استفاده از دانه های شیشه ای که قبلاً استفاده نشده اند، با فشار ۲/۸ کیلوگرم بر سانتی متر مربع بلاست شوند.

✓ کوپن ها باید با دقت ۱/۰ میلی گرم وزن شوند.

✓ کوپن را برای نوع خاصی از خوردگی بازبینی کنید (مثلاً پیت، اچ، فرسایش و غیره).

✓ هر سوراخ (پیت) را با استفاده از گیج حفره مخصوص به خود اندازه گیری کنید.

۲-۳-۲- روش کار

۲-۳-۱- روش سنتز نانوبازدارنده خوردگی

۲-۳-۱-۱- سنتز سدیم سیلیکات از پوسته برنج

به منظور حذف آلودگی‌ها، در ابتدا پوسته برنج چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس پوسته برنج در یک کوره آزمایشگاهی به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس ۳۰۰ میلی‌لیتر HNO_3 (۱ مولار) به ۵ گرم خاکستر پوسته برنج افزوده شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۱۰ ساعت در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. پودر سفید سیلیکات سنتزی چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. سپس ۲ گرم NaOH با ۳ گرم پودر سیلیکات افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. به پور سنتزی، ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و پس از فیلتراسون، مقادیر باقیمانده با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر گرم شسته شدند. بنابراین محلولی از سدیم سیلیکات بدست آمد.

۲-۳-۱-۲- سنتز نانوسیلیکا از سدیم سیلیکات

به ۲ گرم سدیم تری‌متیل آمونیوم برمید، ۵۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک (۲ مولار) و ۴ میلی‌لیتر اسید استیک افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس این محلول قطره به قطره در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به محلول سدیم سیلیکات (۳۰ میلی‌لیتر، ۱۰ درصد وزنی) افزوده شد و به مدت ۰٫۵ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس با بکارگیری سانتریفیوژ، پودر سفید سنتزی جداسازی و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. به پودر سفید حاصل شده، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و با HCl (۲ مولار) pH مخلوط به ۲ نزدیک شد و سپس این مخلوط در معرض امواج فراصوت به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. سپس واکنش هیدروترمال به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نانوذرات سنتزی با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شدند. در نهایت به منظور سنتز نانوذرات سیلیکا، رسوب حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد (طرح ۱).



طرح ۱: یک مسیر مقرون به صرفه، مؤثر از لحاظ انرژی و سبز برای سنتز نانوسیلیکا از پوسته برنج.

Scheme 1: A cost-effective, energy-efficient and green route for the synthesis of nano silica from rice husk.

۳-۱-۳-۲- سنتز نانوسیلیکای عامل دار شده با ۳-(تری اتوکسی سایلبل)-پروپیل آمین (nSiO₂-NH₂)

به ۵ میلی لیتر اتانول، ۰,۳۵۲ گرم ۳-(تری اتوکسی سایلبل)-پروپیل آمین (۲ میلی مول) و ۱ گرم نانوسیلیکا افزوده شد و این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط بازروانی (رفلاکس) قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی nSiO₂-NH₂ با سانتریفیوژ جداسازی و با اتانول و آب به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته شد. در نهایت این نانوذرات به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

۳-۱-۴-۲- سنتز MA1-nSiO₂

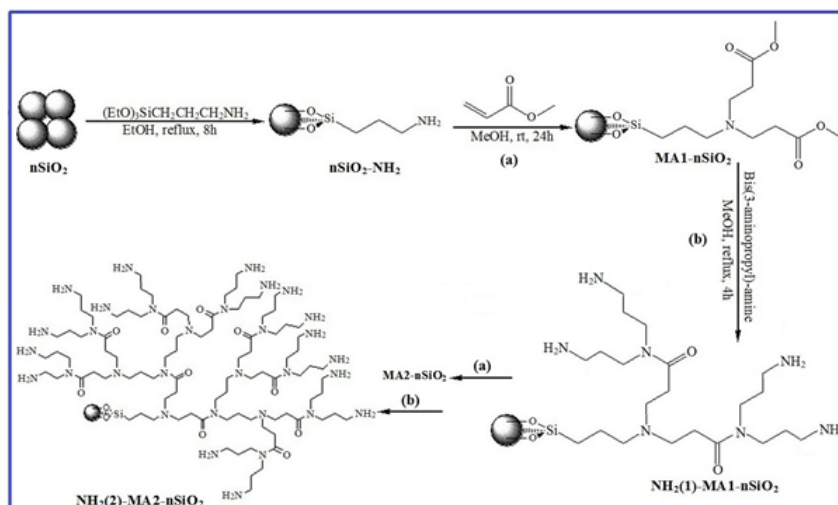
به ۵ میلی لیتر متانول، ۰,۴۲ گرم متیل آکریلات (۵ میلی مول) و ۱ گرم نانوذرات nSiO₂-NH₂ افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی MA1-nSiO₂ با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته شد. در نهایت نانوذرات سنتزی در یک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

۳-۱-۵-۲- سنتز نانوسیلیکای عامل دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر (NH₂(1)-MA1-nSiO₂)

به ۵ میلی لیتر متانول، ۱,۲ میلی لیتر بیس-۳-(آمینوپروپیل) آمین (۱۰ میلی مول) و ۱ گرم نانوذرات MA1-nSiO₂ افزوده شد و این مخلوط به مدت ۲ ساعت تحت تابش مایکروویو (۲۰۰ وات) یا به مدت ۴ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی NH₂(1)-MA1-nSiO₂ با سانتریفیوژ جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با متانول گرم شسته شد. در نهایت این نانوذرات در یک آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

۳-۱-۶-۲- سنتز نانوذرات سیلیکای عامل دار شده با مولکول‌های دندریمر پلیمر (NH₂(2)-MA2-n-SiO₂)

به ۱۰ میلی لیتر متانول، ۱ گرم نانوذرات NH₂(1)-MA1-nSiO₂ و ۱۰ میلی مول متیل آکریلات افزوده شد و این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی MA2-nSiO₂ با سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم شسته و در نهایت در یک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس به ۱۰ میلی لیتر متانول، ۲,۴ میلی لیتر بیس-۳-(آمینوپروپیل) آمین (۲۰ میلی مول) و ۱ گرم نانوذرات MA2-nSiO₂ افزوده شد و این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای محیط تحت تابش مایکروویو (۲۰۰ وات، ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) یا ۴ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی NH₂(2)-MA2-n-SiO₂ با سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم شسته و در نهایت در یک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (طرح ۲).



طرح ۲: فرآیند سنتزی نانوذرات سیلیکا عامل‌دار شده با دندریمر پلیمر.

Scheme 2: Synthesis process of silica nanoparticles functionalized with polymer dendrimer.

۲-۳-۲- روش پایش خوردگی

۱-۲-۳-۲- تهیه الکتروود کار

جهت پایش نمونه فلز فولاد کربنی و مس می‌بایست الکتروود کار یا کوپن پلاریزاسیون تهیه شود. طرز تهیه الکتروود کار به این شکل است که یک صفحه فلز به ابعاد ۱ سانتی‌متر مربع و به قطر ۱ میلی‌متر را برش زده و توسط لحیم کاری یک سیم هادی مسی به یک صفحه از آن اتصال داده می‌شود. سپس جهت عایق کاری سمت لحیم کاری شده از رزین اپوکسی سه جزئی استفاده شده که صرفاً یک سمت از فلز که صفحه‌ای ۱ سانتی‌متر مربعی را تشکیل می‌دهد با محیط خورنده در تماس باشد. سپس توسط ورق‌های سمباده با مش ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ پولیش و صیقل داده می‌شود. در مرحله بعد توسط استون، اتیل الکل و آب دیونیزه شستشو و چربی‌زدایی شده و مورد آزمایش قرار گرفته می‌شود [۲۴-۲۶].

۲-۲-۳-۲- روش بررسی بازدارندگی خوردگی روی سطح فولاد کربنی و مس

آزمون NACE-ASTM TM0169-2012-ASTM G31-12A عواملی را که بر آزمایش‌های غوطه‌وری آزمایشگاهی و به ویژه آزمایش‌های کاهش جرم تأثیر می‌گذارند، پوشش داده و شرح می‌دهد. این آزمون شامل همه موارد به شرح دستگاه، نمونه‌برداری، نمونه آزمایش، شرایط آزمایش (ترکیب محلول آزمایش، دما، پاشش گاز، حرکت سیال، حجم محلول، روش نگهداری نمونه‌های آزمایش، مدت زمان آزمایش)، روش‌های تمیز کردن نمونه‌های آزمایش، تفسیر نتایج و محاسبه نرخ خوردگی است. این راهنما همچنین بر اهمیت ثبت تمام داده‌های مربوطه تأکید می‌کند و یک چک لیست برای گزارش داده‌های آزمایش ارائه می‌دهد. ارزیابی خاص حمله موضعی، ترک خوردگی ناشی از عوامل محیطی و اثرات جریان محلول در محدوده این راهنما نمی‌باشد. این راهنما برای استفاده صنعتی در نظر گرفته شده است که آزمایش‌های غوطه‌وری آزمایشگاهی صورت می‌گیرد. همچنین تمام متغیرهایی که باید در نظر گرفته شوند و مشکلاتی که ممکن است هنگام طراحی و انجام این نوع آزمایش صورت پذیرد توضیحات گردآوری گردیده است. این راهنما باید به عنوان مرجعی برای اطمینان از اینکه آزمایش امکان تولید داده‌های مرتبط با کاربرد را با حداقل تداخل فراهم می‌کند، استفاده شود. مقادیر ذکر شده در واحدهای SI به عنوان استاندارد در نظر گرفته می‌شوند. مقادیر داده شده در پرانتز فقط برای اطلاع هستند.

مشابه با این آزمون NACE آزمون "خوردگی نوار مس" به شرح ISIRI 336 و یا ASTM D130 را می توان نام برد که فقط توضیحات در ارتباط با یک فلز (فلز مس) آن هم در نوع نواری گردآوری گردیده است. هدف از تدوین این استاندارد تعیین روشی برای تعیین خوردگی مس در فرآورده های نفتی مایع و حلال های معین می باشد. این روش فرآورده های فراری که دارای حداکثر فشار بخار ۱۲۴ کیلو پاسکال در دمای ۳۷/۸ درجه سلسیوس می باشند را شامل می شود. در این آزمون، یک تیغه مسی صیقلی را درون حجم معینی از نمونه فرو برده و در مدت و دمایی که ویژه طبقه مواد مورد آزمون می باشد، حرارت داده می شود. سوخت های هواپیما و بنزین های طبیعی در یک ظرف تحت فشار و سایر فرآورده ها در فشار اتمسفر آزمون می شوند. در پایان مدت حرارت دهی، تیغه مسی را بیرون آورده، پس از شستن رنگ آن با رنگ استاندارد های خوردگی مقایسه می شود.

به منظور انجام آزمون کنترل در این کار، محیط های رسوب کننده طبق آزمایش استاندارد NACE شبیه سازی شده است. در آزمون استاندارد NACE از محیط رسوب گذار بر پایه کلسیم سولفات و کلسیم کربنات استفاده شده است. در محلول رسوب گذار از ترکیب CaSO_4 به میزان ۵۰۰ ppm و همچنین مقدار Na_2CO_3 از ۵۰۰ ppm استفاده شده است. در هر محیط رسوب گذار یک قطعه فلز فولاد کربن مانت شده قرار می گیرد و این سیستم به مدت ۲۴ ساعت در سونیکیتور در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. به منظور انجام آزمون کنترل، محیط های خورنده طبق آزمایش استاندارد NACE شبیه سازی شده است. در آزمون استاندارد NACE از محیط خورنده بر پایه سدیم سولفات ۵۰۰ ppm و سدیم کلرید ۱۰۰۰ ppm استفاده شده است. در هر محیط خورنده یک قطعه فلز فولاد کربن و یا مس مانت شده قرار می گیرد و این سیستم به مدت ۲۴ ساعت در سونیکیتور در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد.

برای انجام آزمون اصلی، تحت شرایط آزمون کنترل به محیط های رسوبی (سولفات کلسیم/سدیم کربنات) و خورنده تهیه شده بر پایه و به طور مجزا معرف بازدارنده خوردگی FNSI، HEDP و PBTC اضافه گردید. در این راستا آزمون های شیمیایی-فیزیکی نظیر کوپن گذاری و آزمون های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه ای (CV)، آزمون پلاریزاسیون تافل (LP) و آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس بر روی کوپن مس و فولاد کربن صورت پذیرفت.

۲-۳-۲-۳- آزمون بررسی بازدارندگی خوردگی به روش الکتروشیمیایی

نمونه های فولاد کربن و مس مانت شده در محلول حاوی عامل رسوب گذار و محلول حاوی عامل خورنده قرار داده می شوند. الکتروده های مرجع و الکتروده شمارش گر در ظرف نمونه قرار داده می شود. دستگاه پتانسیواستات با استفاده از نرم افزار مربوط به دستگاه (PStrace 5.2) نمودارهای ولتامتری چرخه ای، تست تافل و امپدانس که در نرم افزار رسم می شود را به همراه اطلاعات مربوطه به آزمایش از قبیل شیب آندی و شیب کاتدی، جریان پلاریزاسیون و سایر اطلاعات مورد نیاز به منظور پایش میزان پلاریزاسیون و اثر بازدارنده ها را در اختیار قرار می دهد. مجموعاً ۴ دسته آزمون انجام شده که موارد زیر بیان کننده شرایط مختلف در هر آزمایش می باشد.

۱. محیط رسوب گذار بدون بازدارنده خوردگی
۲. محیط رسوب گذار با اعمال بازدارنده های خوردگی FNSI، HEDP و PBTC
۳. محیط خورنده بدون بازدارنده خوردگی
۴. محیط خورنده با اعمال بازدارنده های خوردگی FNSI، HEDP و PBTC

۲-۳-۲-۴- آزمون بررسی خوردگی به روش فیزیکی/شیمیایی کوپن گذاری

به منظور بررسی میزان خوردگی در محیط خورنده، کوپن از جنس مس، آهن و آد میرالیتی (مشابه جنس تجهیزات نیروگاهی) بر روی رک های خوردگی پابلوت قرار می گیرد. در نهایت میزان خوردگی در محیط کنترل و در حضور عامل خورنده و در محیط آزمون اصلی در حضور عامل خورنده و بازدارنده های خوردگی FNSI، HEDP و PBTC به مدت ۱۴ روز مورد بررسی قرار می گیرد.

نرخ خوردگی معیاری می‌باشد که میزان خورده شدن یک فلز توسط عوامل مخرب در طول زمان را مشخص می‌کند. خوردگی فلزات و به ویژه آهن و فولاد از مهمترین مسائلی است که مهندسان سازه با آن روبرو هستند. زمانی که یک فلز مانند فولاد خورده می‌شود بخشی از جرم آن به مواد دیگر تبدیل می‌شود که استحکام کافی در برابر نیروهای وارد شده را ندارند. این مسأله یک چالش جدی می‌باشد چرا که اگر خوردگی ادامه یابد ممکن است سازه به نقطه‌ای برسد که دیگر نتواند بارهای وارد شده را تحمل کند و فرو بریزد. پس مهندسان به دقت فرآیند خوردگی را زیر نظر دارند. یکی از معیارهای که در این راه کمک می‌کند سرعتی می‌باشد که در آن هر فلز با توجه به شرایط محیطی خاص دچار خوردگی می‌شود. نرخ خوردگی سرعتی می‌باشد که در آن هر فلز در شرایط محیطی خاص دچار خوردگی می‌شود. نرخ یا سرعت خوردگی بسته به شرایط محیطی و برخی فاکتورهای دیگر مانند نوع و وضعیت فلز دارد. نرخ‌های خوردگی در آمریکا به طور معمول بر حسب مایل در سال محاسبه می‌شود. به عبارت دیگر نرخ خوردگی مقدار خوردگی هست که در طول یک سال در فلز نفوذ می‌کند. برای محاسبه‌ی نرخ خوردگی باید اطلاعات زیر را در اختیار داشت.

۱. وزن از دست رفته (مقدار وزن فلز که در طول یک بازه‌ی زمانی مشخص از دست می‌رود)

۲. چگالی (چگالی فلز)

۳. مساحت (مساحت کل سطح یک قطعه از فلز در ابتدای خوردگی)

۴. زمان (مدت زمان مرجع)

NACE یک روش استاندارد برای تعیین کاهش وزن دارد. نتیجه تعیین میزان کاهش وزن بر حسب مایل در سال (MPY) است که بیشترین مرجع مورد استفاده است. برای بیان سرعت خوردگی معمولاً به دلیل اهمیت بالاتر ضخامت قطعه از معیار هزارم اینچ در سال (mpy) استفاده می‌گردد، یعنی در طول سال چه میزان از ضخامت جسم کاسته می‌شود. از اینرو نرخ خوردگی معمولاً با استفاده از mils در سال محاسبه می‌شود. همچنین برای بیان سرعت خوردگی می‌توان درصد کاهش وزن را بر حسب میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بر روز (mdd) بیان نمود. همچنین نرخ خوردگی بستگی به قانون فارادی دارد:

Weight of metal dissolving (g) - $K \times I \times t$

$K = \text{Atomic weight of metal (g/mol) / No. of electrons transferred} \times 96500 \text{ Amp/Sec}$

Where: I= Current (amps) t = time (sec)

با تقسیم هر دو طرف معادله بر سطح کوپن، این میزان خوردگی برابر با یک ثابت است که توسط جریان (آمپر)/مساحت ضرب می‌شود. به عبارت دیگر، میزان کاهش وزن در یک سطح معین مستقیماً با جریان جاری متناسب است. با استفاده از اطلاعات کاهش وزن در سال و تبدیل آن به کاهش ضخامت لوله، اطلاعات مناسبی جهت تعیین عمر لوله به دست خواهد آمد. نرخ خوردگی با استفاده از خوردگی کوپن‌ها از خوردگی یکنواخت در سراسر کوپن (به عنوان مثال، خوردگی یکنواخت دیوار لوله) قابل محاسبه می‌باشد. این تقریب در اکثر شرایط برای تعیین نرخ متوسط خوردگی قابل قبول است. عمق عمیق‌ترین حفره کوپن نیز قابل اندازه‌گیری می‌باشد، به طوری که می‌توان میزان عمق حفره در سال را محاسبه کرد. محاسبه نرخ خوردگی در واحدهای متری:

$$\text{upma} = \frac{\frac{\text{Weigh loss of coupon (g)}}{\text{Total exposed area of coupon (cm}^2)}}{3.65 \times 10^5} \times \frac{\text{Exposure time in days}}{\text{Density of metal (g/cm}^3)}$$

محاسبه نرخ خوردگی در واحدهای ایالات متحده: (بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد)

$$\text{mpy} = \frac{\text{Weigh loss of coupon (g)}}{\text{Total exposed area of coupon (in}^2\text{)} \times 2.23 \times 10^4} \times \frac{\text{Exposure time in days}}{\text{Density of metal (g/cm}^3\text{)}} \\ \text{(mils per year)}$$

کوپن‌ها ابتدا وزن می‌شوند، سپس در یک محیط خاص قرار داده می‌شوند، برداشته می‌شوند و سپس تمیز و وزن‌گیری مجدد می‌شوند. این فرآیند صورت می‌گیرد تا میزان خوردگی کاهش وزن در یک دوره زمانی مشخص را تعیین کند. کوپن‌گذاری در پایلوت با استفاده از کوپن‌های معمولی مس، کربن‌استیل و آدمیرالیتی صورت می‌گیرد. به دنبال آن بررسی نرخ خوردگی براساس کاهش وزن کوپن در زمان معین ۱۴ روزه بررسی می‌گردد. کاهش وزنی این کوپن‌ها و نتایج مربوط به سرعت و نرخ خوردگی در پایلوت برج خنک‌کن نیروگاه منتظر قائم در عدم حضور بازدارنده و حضور بازدارنده‌های تجاری و پیشنهادی براساس پارامترهای MDD و MPY مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳- بحث و نتایج

در صنعت نیروگاهی روش‌های کنترل رسوب و جلوگیری از رسوب‌گذاری در برج خنک‌کننده عبارتند از: (۱) از بین بردن سختی آب جبرانی با استفاده از یک سیستم نرم‌کننده آب (سختی‌گیر یا آب شیرین‌کن)، (۲) اضافه کردن یک ماده شیمیایی بازدارنده رسوب که حلالیت نمک‌های سخت و در نتیجه تشکیل رسوب را کاهش می‌دهد، (۳) کنترل دوز اسید سولفوریک برای کاهش pH و (۴) کاهش پتانسیل تشکیل رسوب می‌باشد. در این تحقیق، یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای کنترل تشکیل رسوب براساس افزودن مواد شیمیایی بازدارنده خوردگی به محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته است. چنین ترکیباتی علاوه بر ممانعت از خوردگی، نرخ خوردگی را نیز به شدت کاهش می‌دهند.

بازدارنده‌های خوردگی نانو با نسبت سطح به حجم بالا، خواص شیمیایی و فیزیکی افزایش یافته‌ای را از خود نشان می‌دهند و خصوصیات ویژه آنها توانایی بالای ممانعت از خوردگی را امکان‌پذیر می‌سازد. از میان نانوذرات، نانوذرات بر پایه سیلیکا بدلیل خصوصیات فیزیکی ایده‌آل نظیر سمیت پایین، اندازه کوچک ذرات، سازگاری با محیط زیست، نسبت سطح به حجم بالا و بازیابی آنها از زیست‌توده‌ها در میان محققان مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات منجر به تمایل آنها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آنها می‌شود. از ویژگی‌های کلیدی نانوذرات سیلیکا می‌توان به گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی سطح سیلیکا به عنوان یک بستر مناسب به منظور اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون برای کاربردهای علمی خاص اشاره نمود. از اینرو در کار حاضر نانوذرات سیلیکا از پوسته برنج استخراج و با دندریمر پلیمر با اشباعیت گروه‌های آمینی عامل‌دار شدند.

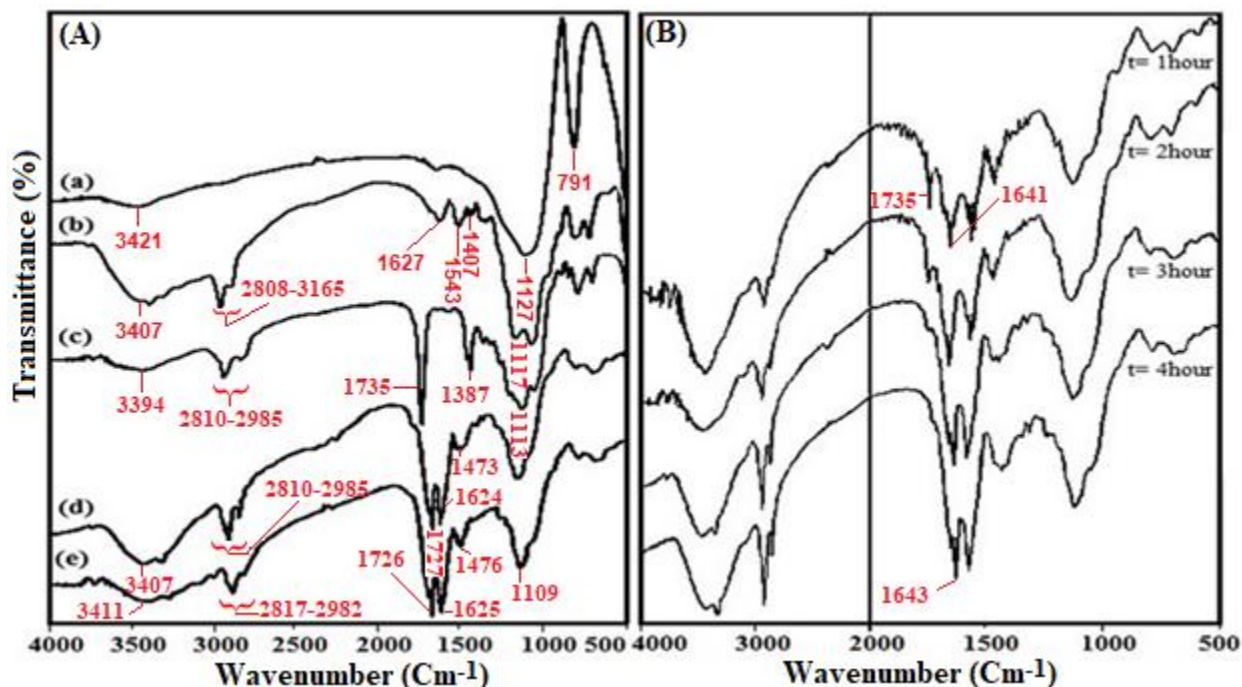
در این تحقیق، معرف شیمیایی بازدارنده خوردگی به محیط آبی مورد مطالعه اضافه می‌شود و اثر بازدارنده خوردگی بر پایه نانوذرات بر فرآیند خوردگی مطابق آزمون مرجع (NACE TM0374) مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این آزمون بررسی خوردگی، سولفات کلسیم و کربنات کلسیم بر روی سطح فولاد کربن و مس بررسی گردید. بدین منظور، قطعه فولاد کربنی و قطعه مسی که در مجاورت ترکیب رسوب‌گذار (آزمون کنترل) و ترکیب رسوب‌گذار به همراه بازدارنده خوردگی (آزمون اصلی) به منظور بررسی خوردگی با روش الکتروشیمیایی و شیمیایی قرار می‌گیرد. سپس نمونه فولاد کربنی و نمونه مسی به منظور سنجش میزان خوردگی در محیط مشابه برج خنک‌کن نیروگاه‌های حرارتی با شرایط خورنده شدید شامل ۱۰۰۰ ppm کلرید و ۵۰۰ ppm سولفات بررسی می‌شوند.

کاهش وزن، تغییرات فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و همچنین تغییرات یکپارچگی اجزاء (مانند ترک خوردگی) کوپن مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای انجام این مهم در ابتدا ترکیب مورد نظر سنتز می‌گردد و در ادامه ترکیب سنتز شده تعیین مشخصه شده و به عنوان بازدارنده خوردگی در شرایط مشابه نیروگاهی از نقطه نظر آزمون‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی پایش می‌گردد.

۳-۱- تعیین مشخصه ترکیب نانوبازدارنده خوردگی

۳-۱-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

بنابراین در ابتدا سنتز مرحله به مرحله نانوبازدارنده خوردگی با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات $nSiO_2$ ، $nSiO_2-NH_2$ ، $MA1-nSiO_2$ ، $NH_2(1)-MA1-nSiO_2$ و $nSiO_2$ -Dendrimer (FNSI) در دامنه عدد موجی $4000-500\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. پیک‌های قابل شناسایی در دامنه $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Si-O در ساختار Si-O-Si مرتبط می‌گردد (شکل ۱Aa) [۲۷، ۲۸]. بعلاوه باندهای جذبی در $1650-1620\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات خمشی H-O-H مرتبط می‌گردد. علاوه بر این وجود یک پیک پهن در اطراف 3400 cm^{-1} مویده ارتعاشات کششی مولکول‌های آب می‌باشد [۲۹]. حضور پیک‌ها در ناحیه‌های $1410-1400$ ، $1150-1000$ و 1543 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی N-H می‌باشد تشکیل نانوذرات $nSiO_2-NH_2$ را ثابت می‌کند (شکل ۱Ab). همچنین حضور تعدادی پیک با متوسط در ناحیه $2985-2808$ و $3165-2810\text{ cm}^{-1}$ مرتبط با ارتعاشات کششی C-H گروه‌های پروپیل و N-H شاخص می‌باشد. تبدیل کامل آمین (نانوذرات) $nSiO_2-NH_2$ به استر ($MA1-nSiO_2$) و استر به آمید ($NH_2(1)-MA1-nSiO_2$) نیز با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد تأیید قرار گرفتند. حضور پیک‌های جذبی در $2985-2810$ ، 1735 ، 1725 ، 1717 ، 1387 ، 1373 ، 1310 ، 1250 ، 1205 ، 1165 و $1000-1150\text{ cm}^{-1}$ که به ترتیب مرتبط با ارتعاشات C-H (کششی)، C=O (استر، کششی)، CH_3 (خمشی)، C-O (کششی)، C-N (کششی) و Si-O-Si (کششی) می‌باشد حضور نانوذرات $MA1-nSiO_2$ را در شکل ۱Ac تأیید می‌کند.



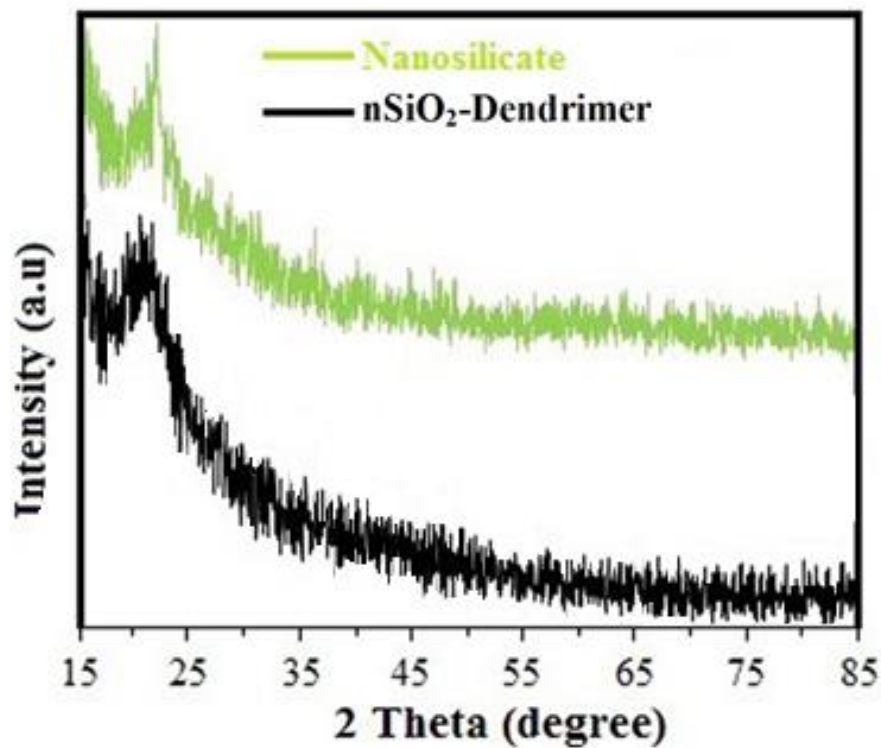
شکل ۱: (A) طیف FT-IR نانوذرات $nSiO_2$ (a)، $nSiO_2-NH_2$ (b)، $MA1-nSiO_2$ (c)، $NH_2(A)-MA1-nSiO_2$ (d) و $nSiO_2$ (e)، (B) مانیتورینگ تبدیل نانوذرات MA_2-nSiO_2 به $nSiO_2$ -Dendrimer (FNSI) با طیف‌سنجی FT-IR.

Figure 1: (A) FT-IR spectrum of nanoparticles (a) $nSiO_2$, (b) $nSiO_2-NH_2$, (c) $MA1-nSiO_2$, (d) $NH_2(A)-MA1-nSiO_2$ and (e) $nSiO_2$ -Dendrimer, (B) monitoring the conversion of MA_2-nSiO_2 nanoparticles to $nSiO_2$ -Dendrimer (FNSI) by FT-IR spectroscopy.

همچنین حضور پیک‌های جذبی در 3400 (کششی O-H)، $3380-3150$ (کششی N-H)، $2985-2810$ (کششی C-H)، $1470-1460$ (کششی CH_2)، $1205-1165$ (C-N) و $1150-1000$ cm^{-1} (کششی Si-O-Si) نشان‌دهنده حضور نانوذرات $NH_2(1)-MA1-nSiO_2$ و $NH_2(2)-MA2-nSiO_2$ در طیف FT-IR می‌باشند (شکل 1A,e). به منظور بررسی تبدیل کامل مرحله آمیداسیون، رفلکس مخلوط نانوذرات ۱ ستر $MA2-nSiO_2$ و بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین در حضور ۵ میلی‌لیتر متانول انجام گرفت و پس از شرفت واکنش با طیف سنجی FT-IR در هر ساعت مورد بررسی قرار گرفت که حذف پیک استری در 1735 cm^{-1} و پدیدار شدن پیک آمیدی در 1641 cm^{-1} تأیید کننده انجام واکنش و تبدیل استر به آمید می‌باشد (شکل 1B). تبدیل کامل نانوذرات استری به آمیدی بعد از ۴ ساعت از انجام واکنش در شرایط رفلکس انجام شد.

۳-۱-۲-طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس به منظور ارزیابی ساختاری نانوذرات سیلیکا و FNSI در یک محدوده $2\theta = 15-85^\circ$ مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که مشاهده می‌شود حضور یک پیک پهن در ناحیه حدود $2\theta = 15-25^\circ$ در ساختارها حضور نانوذرات سیلیکا بی شکل (amorphous) را تأیید می‌کند (شکل ۲). برای نانوذرات FNSI، پیک پهن به زاویه‌های پایین‌تر شیفت می‌کند که بخاطر اثر برهمکنشی (Synergetic Effect) سیلیکا آمورف و مولکول‌های دندریمر پلیمر می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که تغییرات اساسی در محل ساختار سیلیکا در طول فرآیند عامل‌دار شدن با دندریمر پلیمر اتفاق نمی‌افتد.

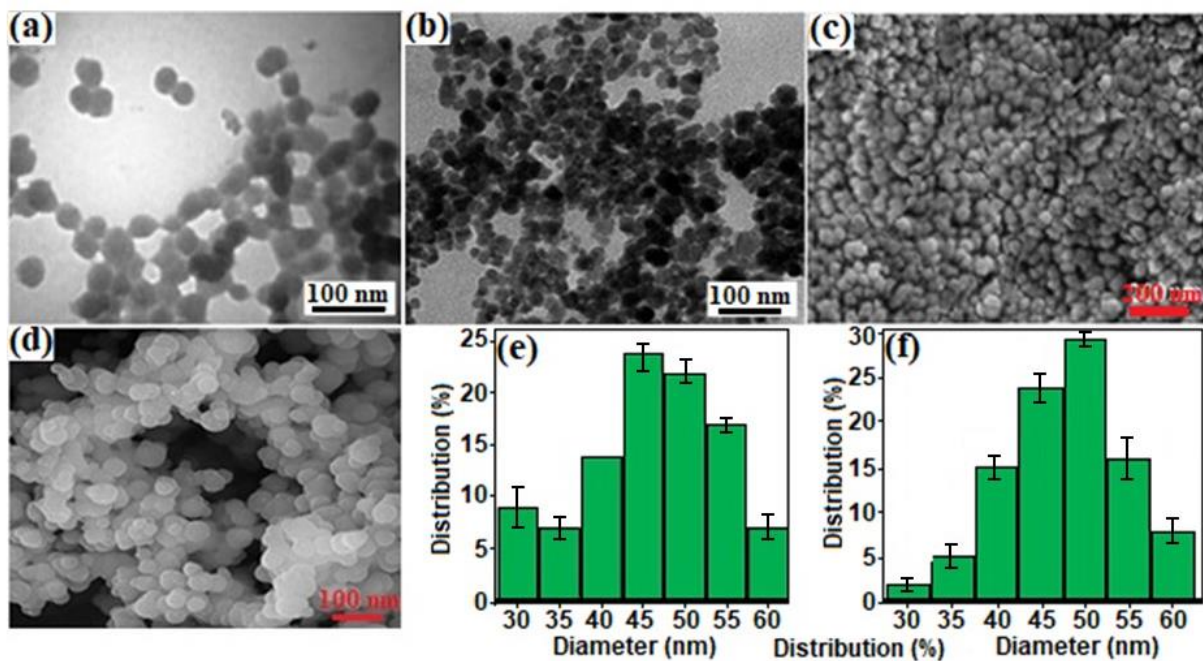


شکل ۲: پراش اشعه ایکس نانوذرات سیلیکات و نانوذرات FNSI.

Figure 2: X-ray diffraction of silica nanoparticles and FNSI nanoparticles.

۳-۱-۳- بررسی اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و متوسط اندازه ذرات (D.L.S)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و توزیع اندازه ذرات نانوذرات سنتزی در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که تصویر TEM در شکل ۳a نشان داده شده است اندازه ذرات نانوسیلیکات در توافق خوبی با نتایج توزیع اندازه ذرات و میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشند. شکل‌های c و d تصاویر FE-SEM نانوذرات سیلیکا و FNSI را نشان می‌دهند. به طور واضح، ذرات سیلیکا دارای ساختاری تقریباً کروی با اندازه حدود ۴۰ نانومتر در حالیکه FNSI دارای اندازه بزرگتر و در حدود ۵۰ نانومتر می‌باشند. عامل دار شدن سطحی نانوذرات سیلیکا با مولکول‌های دندریمر پلیمر منجر به کلوخه شدن و افزایش جزئی در اندازه ذرات به حدود ۵۰ نانومتر می‌شود (شکل‌های b، d و ۳f). همچنین توزیع اندازه ذرات سنتزی nSiO₂ و FNSI با آنالیز DLS از یک منبع نور از جنس نئون-هلیوم با طول موج ۶۳۳ نانومتر انجام گرفته است (شکل‌های f و ۳e). این توزیع ذرات برای نانوذرات سیلیکا در یک مقدار ۴۵ نانومتر و برای نانوذرات FNSI در ۵۰ نانومتر متمرکز می‌باشند.



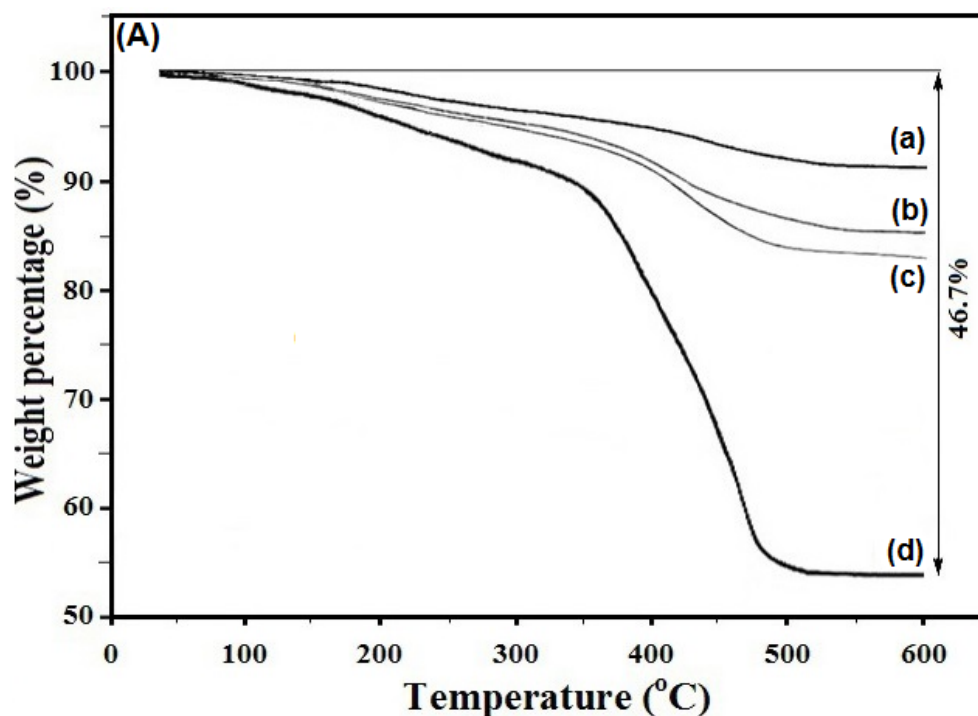
شکل ۳: تصاویر (a) TEM نانوسیلیکا و (b) FNSI، تصاویر (c) FE-SEM نانوسیلیکا و (d) نانوذرات FNSI؛ نتایج توزیع اندازه ذرات برای (e) نانوذرات سیلیکا و (f) FNSI.

Figure 3: TEM images of (a) nano silica and (b) FNSI, FE-SEM images of (c) nano silica and (d) FNSI nanoparticles; Particle size distribution results for (e) silica nanoparticles and (f) FNSI.

۳-۱-۴- آنالیز توزین حرارتی (TGA)

بررسی پایداری حرارتی نانوذرات مغناطیسی NH₂(1)-MA1-nSiO₂، MA1-nSiO₂، nSiO₂-NH₂ با استفاده از آنالیز TGA در یک محدوده دمایی ۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت (شکل ۴A). مطابق با نمودار نمونه‌ها، کاهش وزنی مرحله اول زیر دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بخاطر حذف فیزیکی آب، حلال و گروه‌های هیدروکسیل از نمونه‌ها می‌باشد. همچنین کاهش وزنی مرحله دوم در دامنه دمایی ۲۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه ترکیبات آلی روی سطح نانوذرات سیلیکا مربوط می‌باشد [۳۰، ۳۱]. به هر حال مطابق با نمودار TGA و کاهش وزنی نانوذرات سنتزی بین دمای ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان کاهش

وزنی ترکیبات آلی بر روی سطح نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ ، MA1-nSiO_2 ، $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ و FNSI به ترتیب برابر با ۱۱،۱، ۱۳،۶۹ و ۴۳،۲۸٪ می‌باشد.



شکل ۴: آنالیز توزین حرارتی نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ (a)، MA1-nSiO_2 (b)، $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ (c) و FNSI (d).

Figure 4: Thermogravimetric analysis of (a) $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$, (b) MA1-nSiO_2 , (c) $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ and (d) FNSI nanoparticles.

بر این اساس میزان تبدیل تئوری نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ به MA1-nSiO_2 برابر با ۴۲٪، MA1-nSiO_2 به $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ برابر با ۷۷٪ و برای تبدیل $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ به FNSI برابر با ۶۲٪ می‌باشد.

جدول ۱: نتایج آنالیز حرارتی (TGA) نانوذرات سنتزی.

Table 1: Thermal analysis (TGA) results of synthetic nanoparticles.

Sample	Initial weight lost (%wt)	Secondary weight loss (%wt)	Organic compound (mmol/g nSiO_2)	Efficiency (%)
$\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$	2.54	5.71	1.15	-
MA1-nSiO_2	2.94	11.10	0.48	42.0
$\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$	3.11	13.69	0.37	77.1
FNSI	3.42	43.28	0.23	62.3

^a Percentage of weight lost in the range of 150-600 °C.

۳-۱-۵- آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET)

آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET) اطلاعاتی را در مورد ناحیه سطح ویژه و تخلخل نانوذرات سنتزی را برآورده می‌سازد. مقادیر ناحیه سطح ویژه، قطر میانگین منافذ (مطابق با روش BJH) و حجم کلی منافذ و خلل و فرج‌ها در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. مطابق با این نتایج، ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات $nSiO_2$ ، $NH_2(1)-MA1-nSiO_2$ و $NH_2(2)-MA2-nSiO_2$ به ترتیب برابر با ۴۳۰، ۳۸۰، ۱ و ۳۵۰، ۲ m^2/g می‌باشد (جدول ۲).

جدول ۲: نتایج BET برای نانوذرات سنتزی.

Table 2: BET results for synthetic nanoparticles.

No	Particle	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average of pore radius (nm)
1	$nSiO_2$	430.5	0.77	1.81
2	$NH_2(1)-MA1-nSiO_2$	380.1	0.71	1.85
3	FNSI	350.2	0.65	1.92

۳-۲- کوپن‌گذاری و پایش خوردگی

بررسی نتایج حاصل از پایش خوردگی در یک بازه زمانی ۱۴ روزه با بکارگیری کوپن‌های خوردگی در جداول ۳ نشان می‌دهد که کاهش وزنی کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی در آزمون کنترل به ترتیب برابر ۲۴، ۳۲ و ۳۷ میلی‌گرم می‌باشد. این در حالی است که کاهش وزن کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی در حضور بازدارنده پیشنهادی FNSI برابر با ۵، ۷ و ۵ میلی‌گرم می‌باشد که نسبت به شرایط کنترل میزان نرخ خوردگی حدوداً ۴ تا ۵ برابر کمتر می‌باشد.

نتایج کاهش وزن کوپن‌های کربن استیل، مس و آدمیرالیتی در حضور بازدارنده تجاری HEDP (۱۳، ۱۶ و ۱۴ میلی‌گرم) و بازدارنده تجاری PBTC (۱۶، ۱۱ و ۲۱ میلی‌گرم) می‌باشد. قیاس نتایج بازدارنده خوردگی تجاری با آزمون کنترل در حدود دو برابر بهبود اثر بازدارندگی خوردگی را نشان می‌دهد. این در حالی است که قیاس نتایج آزمون بازدارنده پیشنهادی در قیاس بازدارنده تجاری در حدود دو برابر بهبود خواص بازدارندگی را از خود نشان می‌دهد.

جمع‌بندی نتایج خوردگی حاکی از آن است که میزان خوردگی در عدم حضور بازدارنده (کنترل) برای کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی به میزان ۲ برابر بیشتر از خوردگی در محیط حضور بازدارنده‌های تجاری می‌باشد. همچنین نتایج خوردگی حاکی از آن است که میزان خوردگی در عدم حضور بازدارنده (کنترل) برای کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی به میزان ۴ برابر بیشتر از خوردگی در محیط حضور بازدارنده پیشنهادی FNSI می‌باشد و در نهایت خواص بازدارندگی FNSI پیشنهادی در حدود ۲ برابر بهتر از خواص بازدارنده‌های تجاری HEDP و PBTC می‌باشد.

جدول ۳: نتایج خوردگی کوپن‌های مس، کربن استیل و آدمیرالیتی در بازه زمانی ۱۴ روزه در محیط خورنده - عدم حضور بازدارنده و در محیط خورنده با حضور بازدارنده‌های خوردگی FNSI، HEDP و PBTC.

Table 3: Corrosion results of copper, carbon steel and admiralty coupons in a period of 14 days in a corrosive environment - no inhibitor and in a corrosive environment with the presence of FNSI, HEDP and PBTC corrosion inhibitors.

	W1/ g	W2/ g	Material	Type	$\Delta W/ g$	Day	Corr. Ind.	$\Delta W/ mg$	MDD/ mgdm ²	MPY
Control	10.203	10.179	C1010	Carbon Steel	0.024	14	1.714286	24	8.857160571	1.424611
	12.761	12.729	CDA110	Copper	0.032	14	2.285714	32	11.80954743	1.899481
	13.254	13.217	CDA443	AdmiralT	0.037	14	2.642857	37	13.65478921	2.196275
FNSI	11.214	11.209	C1010	Carbon Steel	0.005	14	0.357143	5	1.845241786	0.296794
	12.776	12.771	CDA110	Copper	0.005	14	0.357143	5	1.845241786	0.296794
	13.332	13.254	CDA444	AdmiralT	0.007	14	0.571429	7	2.78577186	0.469985
HEDP	10.491	10.478	C1010	Carbon Steel	0.013	14	0.928571	13	4.797628643	0.771664
	12.711	12.695	CDA110	Copper	0.016	14	1.142857	16	5.904773714	0.949741
	13.115	13.101	CDA445	AdmiralT	0.014	14	1	14	5.166677	0.831023
PBTC	10.325	10.309	C1010	Carbon Steel	0.016	14	1.142857	16	5.904773714	0.949741
	12.611	12.501	CDA110	Copper	0.011	14	7.857143	11	4.09531929	0.659467
	13.253	13.232	CDA445	AdmiralT	0.021	14	1.5	21	7.7500155	1.246535

۳-۳-۳ نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی در محیط خورنده

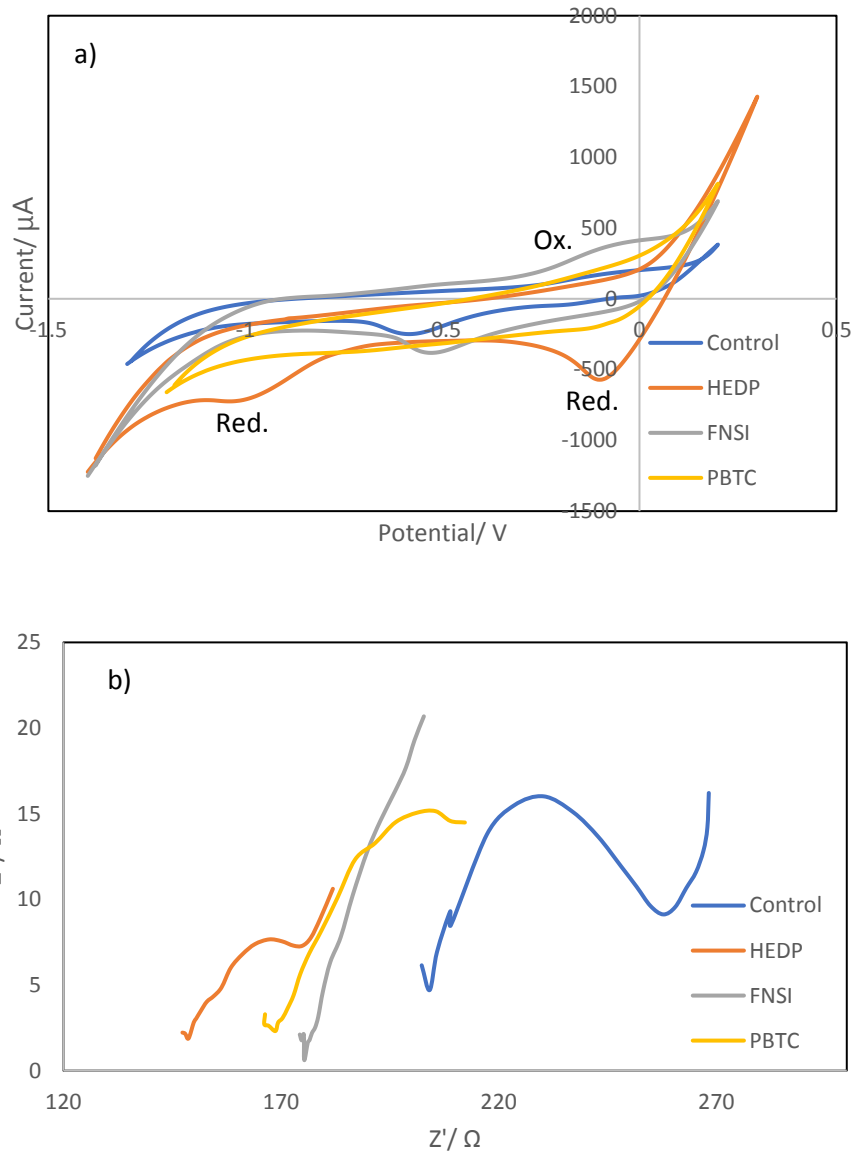
در این آزمون، بازدارنده خوردگی پیشنهادی و تجاری در محیط خورنده شامل غلظت بالای کلرید و سولفات در حضور کوپن‌های خوردگی کربن استیل و مس در سل الکتروشیمیایی ۳ الکترودی بکار گرفته شدند. بدین منظور کوپن‌های خوردگی به عنوان الکتروکد کار در محیط خورنده در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. سپس عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI با بازدارنده‌های خوردگی تجاری PBTC و HEDP مورد مقایسه قرار گرفتند.

۳-۳-۳-۱ آزمون ولتامتری چرخه‌ای بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط خورنده
همانطور که مشاهده می‌گردد منحنی CV مربوط به بازدارنده خوردگی پیشنهادی در قیاس با آزمون کنترل دهانه کمی بازتر و جریان به مقدار بسیار ناچیزی بیشتر از آزمون کنترل دارد. این در حالی است که استفاده از بازدارنده‌های خوردگی HEDP و PBTC و بطور ویژه PBTC پیک‌های بسیار شارپ اکسایش-کاهش را دارد و این جریان بالای زیر پیک حکایت از نرخ خوردگی و اکسایش-کاهش بالا را دارد. بر این اساس با توجه به نتایج به دست آمده کمترین نرخ خوردگی مربوط به FNSI، HEDP و PBTC می‌باشد و به عنوان بازدارنده برتر، بازدارنده خوردگی پیشنهادی انتخاب می‌گردد (شکل ۵a).

۳-۳-۳-۲ آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط خورنده

همانطور که از شکل ۵b مشاهده می‌گردد، برای آزمون کنترل بالاترین مقاومت اهمی (204Ω) مشاهده می‌گردد که نشان از روئیت خوردگی پایین دارد و همچنین یک سیمی سایکل نیز مشاهده می‌گردد. نرخ خوردگی با کاربرد بازدارنده‌های خوردگی تجاری و پیشنهادی به ترتیب بهترین بازدارندگی را HEDP با مقاومت اهمی (148Ω) و بعد از آن PBTC با مقاومت اهمی (168Ω) و در آخر بازدارنده پیشنهادی FNSI با عدد مقاومت اهمی 176Ω ایجاد می‌کند. بطور کلی در آزمون امپدانس تفاوت فاحشی بین شرایط کاربرد بازدارنده‌های خوردگی و شرایط بدون بکارگیری بازدارنده‌های خوردگی مشاهده نمی‌گردد و بطور کلی در میان بازدارنده‌های تجاری و بازدارنده پیشنهادی تفاوت فاحشی مشاهده نمی‌گردد. براساس داده‌های بدست آمده بالاترین مقاومت در بین بازدارنده‌های

خوردگی مربوط به FNSI می‌باشد که منجر به ایجاد کمترین نرخ خوردگی می‌گردد. همانطور که مشاهده می‌گردد با صرف هزینه بسیار ناچیز بازدارنده‌ای با توان بازدارندگی خوردگی در حد نمونه‌های تجاری با قابلیت بازیابی بالا تولید گردیده است.



شکل ۵: (a) منحنی CV در بازه $-1.5-0.5\text{ V}$ مربوط به کوپن مس در محیط خورنده، (b) منحنی اسپکتروسکوپی امپدانس مربوط به کوپن مس در محیط خورنده.

Figure 5: a) CV curve related to copper coupon in corrosive environment, b) Impedance spectroscopic curve related to copper coupon in corrosive environment.

۳-۳-۳- آزمون پلاریزاسیون تافل بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط خورنده

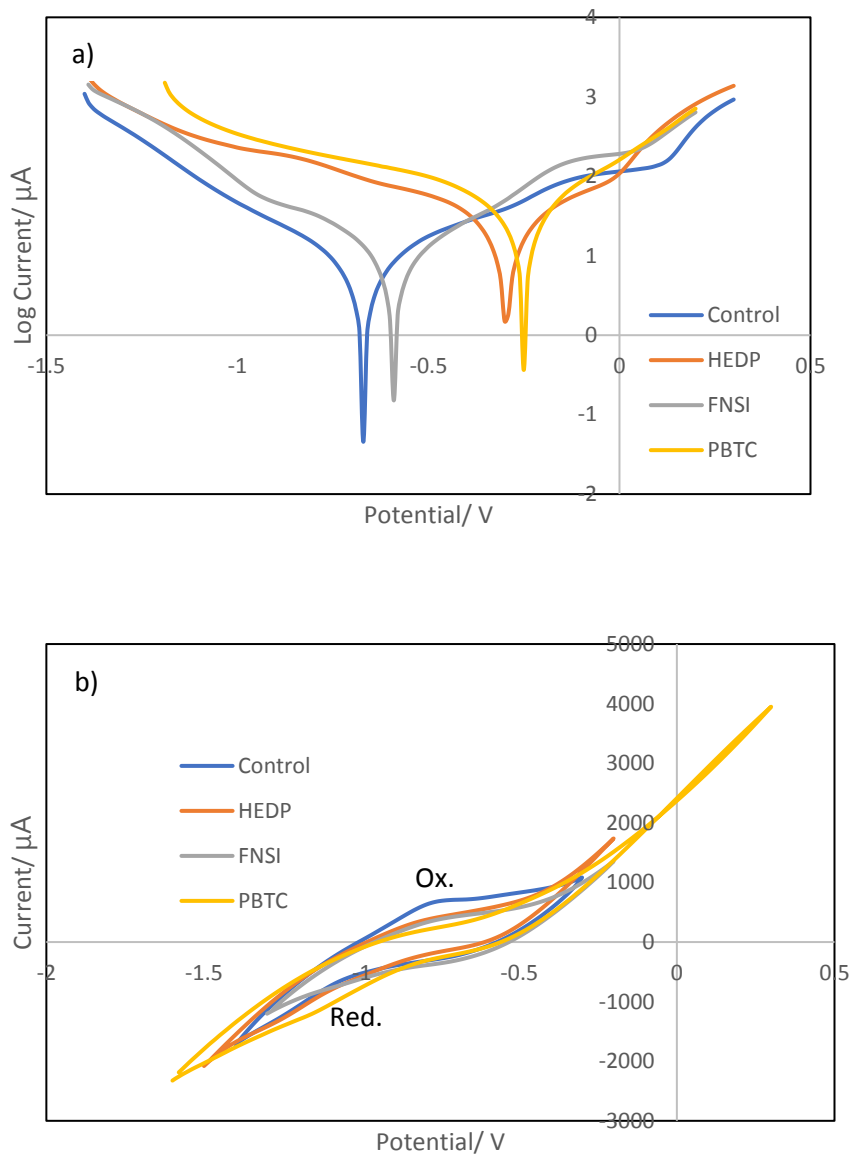
همانطور که در آزمون پلاریزاسیون تافل نمونه کنترل مشاهده می‌گردد خوردگی در پتانسیل‌های بسیار پایین در حدود -0.67 V حادث می‌گردد. در ادامه با بررسی پتانسیل خوردگی بازدارنده پیشنهادی در حدود -0.59 V مشاهده می‌گردد که شرایط خوردگی در قیاس با شرایط کنترل بسیار سخت‌تر و خوردگی در پتانسیلی در حدود -0.15 V بالاتر صورت می‌گیرد. با قیاس نمونه بازدارنده پیشنهادی و نمونه‌های تجاری، بازدارنده‌های تجاری شرایط بسیار ایده‌آلی را از خود نشان می‌دهند و پتانسیل خوردگی برای بازدارنده HEDP در حدود -0.29 V و برای نمونه PBTC در حدود -0.25 V مشاهده می‌گردد (جدول ۴). عملکرد بازدارنده‌های تجاری در قیاس با نمونه کنترل در 0.4 V شرایط پتانسیل سختی را برای حادث شدن خوردگی ایجاد می‌کنند. همچنین بازدارنده‌های تجاری در قیاس با نمونه پیشنهادی عملکرد بهتری در حدود 0.25 V سختی شرایط پتانسیل را به دنبال دارند. پس در یک جمع بندی کلی می‌توان بیان کرد که عملکرد بازدارنده پیشنهادی در قیاس با بازدارنده‌های تجاری روتین از حیث افزایش پتانسیل خوردگی تا حدودی ضعیف به نظر می‌رسد.

از منظر بررسی جریان خوردگی میزان جریان خوردگی برای بازدارنده خوردگی PBTC و بازدارنده پیشنهادی FNSI بسیار نزدیک به هم و پایین در حدود صفر می‌باشد. این درحالی است که عدد جریان خوردگی براساس بازدارنده HEDP بالاتر و در حدود $0.1\text{ }\mu\text{A}$ مشاهده می‌گردد. به طور کلی عملکرد بازدارنده پیشنهادی از منظر بررسی جریان خوردگی از آزمون کنترل بسیار ایده‌آل‌تر و در حد و حدود بازدارنده تجاری PBTC می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که عملکرد بازدارنده پیشنهادی از حیث بررسی جریان خوردگی در حد بازدارنده تجاری PBTC و بسیار مناسب برای کاربرد در شرایط سخت محیطی می‌باشد (شکل ۶a).

جدول ۴: داده‌های عددی منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن مس در محیط خورنده.

Table 4: Numerical data of Tafel polarization curve related to copper coupon in corrosive environment.

Butler Volmer	PBTC	FNSI	HEDP	Control
E Corrosion/ V	-0.251	-0.591	-0.301	-0.67
I Corrosion/ μA	106.3	16.12	347	44.09
I Corr. per Surface Area/ A/cm^2	1.06E-04	1.61E-05	3.47E-04	4.41E-05
Polarization Resistance/ Ω	2025	1.07E+04	3221	9307
Anodic β Tafel constant/ V/decade	0.674	0.454	3.409	2.57
Cathodic β Tafel constant/ V/decade	1.873	3.128	10.51	1.495



شکل ۶: (a) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن مس در محیط خوردنده، (b) منحنی CV در بازه $-1.5-0.5$ V مربوط به کوپن کربن استیل در محیط خوردنده.

Figure 6: a) Tafel polarization curve related to copper coupon in corrosive environment, b) CV curve related to carbon steel coupon in corrosive environment.

۳-۳-۴- آزمون ولتامتری چرخه‌ای بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن کربن استیل در محیط خوردنده

همانطور که در شکل ۶b مشاهده می‌گردد عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI و بازدارنده‌های خوردگی تجاری HEDP و PBTC بر روی کوپن کربن استیل از حیث بازدارندگی خوردگی تفاوت چندانی با محیط کنترل ندارد. این پدیده نشان‌دهنده آن است که حضور و یا عدم حضور بازدارنده خوردگی در محیط تجهیز از جنس کربن استیل چندان بر نرخ خوردگی مؤثر نمی‌باشد. از سوی دیگر با بررسی سطح زیر نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه کنترل، بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری تفاوت

فاحشی مشاهده نمی‌گردد و همچنین مقدار جریان برای تمامی موارد بسیار ناچیز است. نتایج حاکی از آن است که نرخ خوردگی محیط خورنده پیشنهادی برای نمونه کربن استیل بسیار ناچیز (در قیاس با تجهیز از جنس مس) می‌باشد. به دنبال آن استفاده یا عدم استفاده از بازدارنده نیز تأثیر چندانی بر این مقدار ناچیز خوردگی در آزمون ولتامتری چرخه‌ای ندارد.

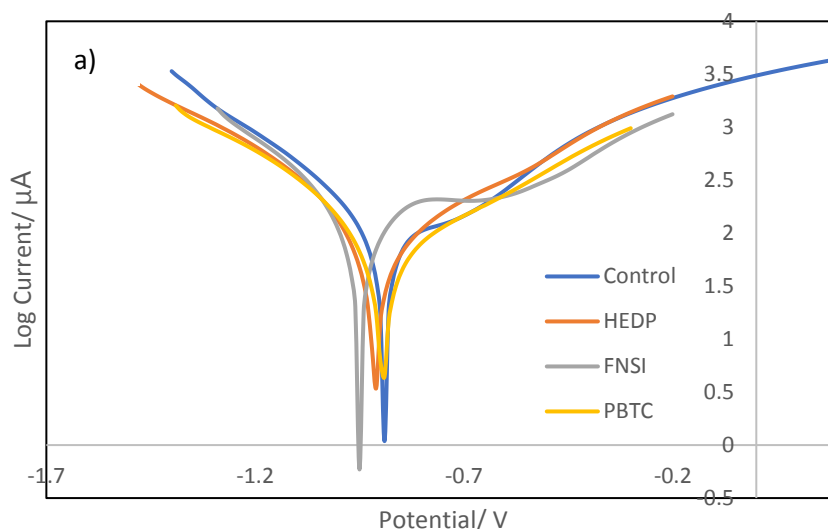
۳-۳-۵- آزمون پلاریزاسیون تافل بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن کربن استیل در محیط خورنده

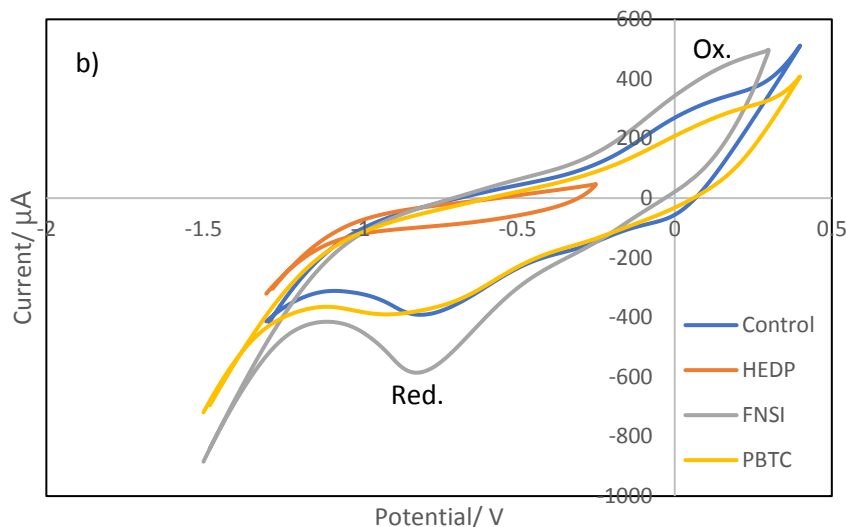
همانطور که در شکل ۷a آزمون پلاریزاسیون تافل مشاهده می‌گردد، شرایط کنترل، استفاده از بازدارنده پیشنهادی FNSI و بازدارنده‌های تجاری HEDP و PBTC تأثیری بر پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی کوپن کربن استیل در محیط خورنده ندارد (جدول ۵). این پدیده بدان معناست که در درجه اول حضور و عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی تأثیری بر نرخ و پتانسیل خوردگی در محیط خورنده ندارند و بطور کلی براساس نتایج آزمون تافل و ولتامتری چرخه‌ای، میزان خوردگی کربن استیل در قیاس با مس در محیط خورنده بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. از اینرو این نرخ بسیار جزئی خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی تغییر چندانی نمی‌کند.

جدول ۵: داده‌های عددی منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن کربن استیل در محیط خورنده.

Table 5: Numerical data of Tafel polarization curve related to carbon steel coupon in corrosive environment.

Butler Volmer	PBTC	FNSI	HEDP	Control
E Corrosion/ V	-0.89	-0.95	-0.91	-0.89
I Corrosion/ μA	114.5	185.2	258.9	431.8
I Corr. per Surface Area/ A/cm^2	1.15E-04	1.85E-04	2.59E-04	4.32E-04
Polarization Resistance/ Ω	949.3	535.4	803.7	649.6
Anodic β Tafel constant/ V/decade	0.69	0.681	4.044	28.496
Cathodic β Tafel constant/ V/decade	0.393	0.343	0.544	0.661





شکل ۷: (a) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن کربن استیل در محیط خورنده، (b) منحنی CV در بازه $-1.5-0.5$ V مربوط به کوپن مس در محیط رسوب گذار.

Figure 7: a) Tafel polarization curve related to carbon steel coupon in corrosive environment, b) CV curve related to copper coupon in depositing environment.

۳-۴- نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی در محیط رسوب گذار

به منظور انجام این آزمون، بازدارنده خوردگی پیشنهادی و تجاری در محیط رسوب گذار کربناتی در حضور کوپن‌های خوردگی کربن استیل و مس در سل الکتروشیمیایی ۳ الکترودی بکار گرفته شدند. بدین منظور این کوپن‌های خوردگی در محیط رسوب گذار در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. سپس مقایسه عملکردی بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI و بازدارنده‌های خوردگی تجاری HEDP و PBTC در این محیط رسوب گذار مورد مقایسه قرار گرفتند.

۳-۴-۱- آزمون ولتامتری چرخه‌ای بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط رسوب-گذار

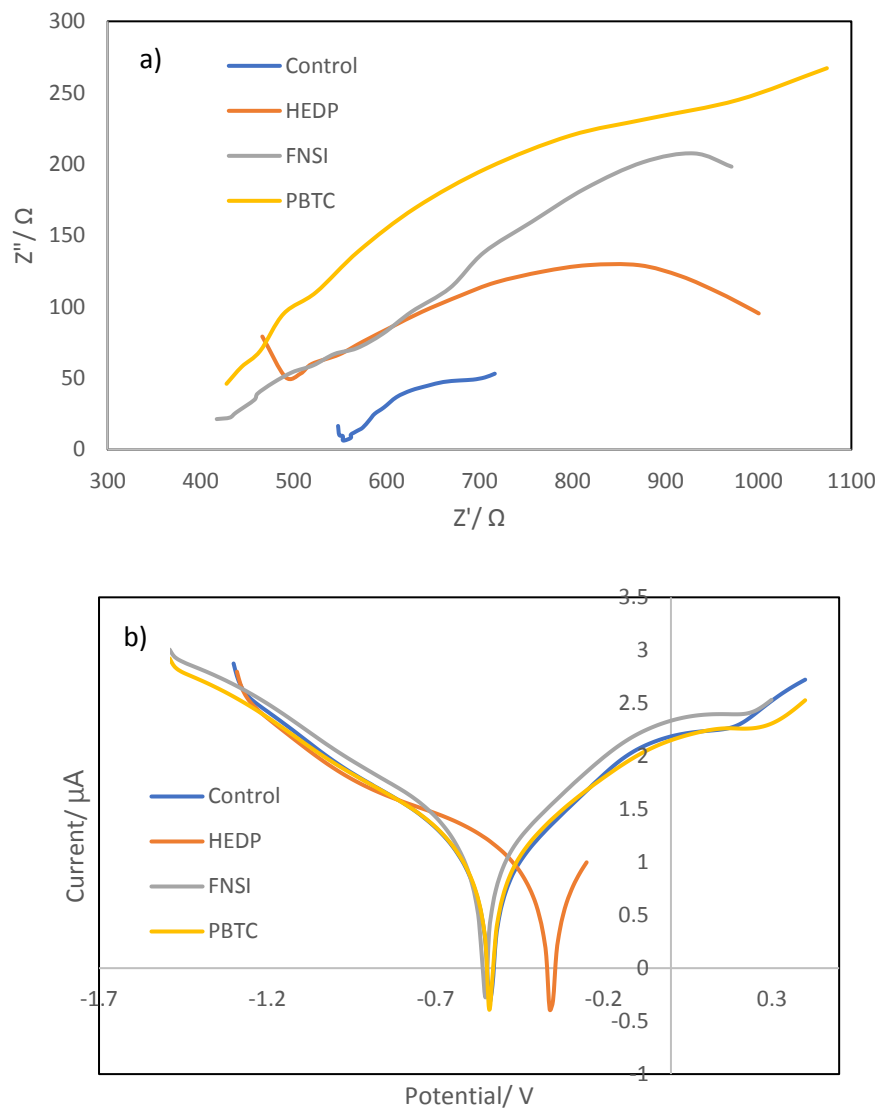
همانطور که در گراف ولتامتری چرخه‌ای نمونه کنترل، بازدارنده پیشنهادی و تجاری مشاهده می‌گردد، پتانسیل خوردگی و سطح زیر پیک برای نمونه کنترل (عدم حضور بازدارنده خوردگی)، نمونه بازدارنده پیشنهادی FNSI و نمونه بازدارنده PBTC بسیار مشابه و در حد و حدود یکسان می‌باشد. این در حالی است که سطح زیر پیک و میزان خوردگی برای بازدارنده تجاری HEDP بسیار ناچیز و در قیاس با شرایط کنترل و بازدارنده‌های FNSI و PBTC بسیار ایده‌آل به نظر می‌رسد (شکل ۷b). نتایج حاکی از آن است که کاربرد بازدارنده تجاری HEDP در محیط رسوب گذار بسیار کارا و نرخ خوردگی را بسیار کاهش می‌دهد. از سوی دیگر کاربرد بازدارنده پیشنهادی و همچنین سایر انواع بازدارنده‌های تجاری تأثیری بر نرخ خوردگی در قیاس با شرایط کنترل ندارد. در یک جمع‌بندی ساده، بررسی نرخ خوردگی بر روی کوپن مس در شرایط رسوب گذار به معنی بررسی اثر بازدارندگی رسوب مس می‌باشد که در این آزمون، بازدارنده HEDP اثر ضدرسوبی بسیار مناسب و سایر بازدارنده‌های تجاری و پیشنهادی تأثیر چندانی بر رسوب‌زدایی ندارند [۳۲].

۳-۴-۲- آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط رسوب‌گذار

براساس نتایج استخراج شده از منحنی شکل ۸a، شرایط برای تمامی انواع بازدارنده‌های تجاری و بازدارنده پیشنهادی در آزمون امپدانس کوپن مس در محیط رسوب‌گذار بسیار مشابه می‌باشد. همانطور که از داده‌های شکل ۸a استخراج می‌گردد، مقاومت خوردگی برای آزمون کنترل در حدود 561Ω می‌باشد. این در حالی است که میزان مقاومت برای سایر بازدارنده‌های در حدود 490Ω می‌باشد که بسیار پایین‌تر است. نتایج حاکی از آن است که میزان مقاومت سطح نمونه کنترل بالاتر از نمونه با بازدارنده پیشنهادی و تجاری می‌باشد. بالاتر بودن مقاومت سطح نمونه کنترل نشان‌دهنده نشست رسوبات بر روی سطح و کاهش هدایت سطح می‌باشد که این اثر بطور تقریباً مشابه با خواص ضد رسوب‌گذاری بازدارنده‌ها بر طرف گردیده است. به این دلیل در آزمون‌های بررسی سطح تجهیز مسی در حضور بازدارنده‌های خوردگی مقاومت کمتری در حدود $480-490 \Omega$ مشاهده می‌گردد. بدین ترتیب خواص ضد رسوبی بازدارنده در این آزمون به روشنی مشاهده می‌گردد و از سوی دیگر بازدارنده سنتزی کارایی ضد رسوبی بسیار ایده‌آلی در حد و حدود بازدارنده‌های تجاری را از خود نشان می‌دهد [۳۳].

۳-۴-۳- آزمون پلاریزاسیون تافل بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن مس در محیط رسوب-گذار

نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل برای انواع بازدارنده‌های خوردگی در شکل ۸b و جدول ۶ مشاهده می‌گردد. برای آزمون پلاریزاسیون تافل، پیش‌بینی می‌گردد که بازدارنده خوردگی مناسب در محیط رسوب‌گذار، رسوبات را بطور کلی پاک کرده و پتانسیل خوردگی در پتانسیل‌های پایین‌تر یعنی شرایط سهل‌تر و یا حداقل شرایطی مشابه شرایط نمونه کنترل حادث گردد. همانطور که از نتایج برداشت می‌گردد پتانسیل خوردگی نمونه کنترل در حدود $0.54 V$ می‌باشد و همچنین پتانسیل خوردگی بازدارنده پیشنهادی و PBTC نیز در همین حدود می‌باشد. نتایج حاکی از آن است که بازدارنده خوردگی پیشنهادی و PBTC تا حدود زیادی رسوبات را از روی سطح می‌زدایند، اما این در حالی است که بازدارنده HEDP قادر به زدودن رسوبات نمی‌باشد و پتانسیل خوردگی در حدود $0.2 V$ افزایش یافته و در حدود $0.38 V$ می‌باشد. بر این اساس بازدارنده‌های خوردگی FNSI و PBTC عملکرد بسیار مناسب داشته و بازدارنده HEDP در قیاس با آن‌ها عملکرد ضعیفی دارد. بطور کلی برآورد می‌گردد که بازدارنده پیشنهادی عملکرد بسیار مناسب در حد و حدود بازدارنده‌های تجاری دارد و این در حالی است که این بازدارنده قابلیت بازیاب دارد که سایر بازدارنده‌ها ندارند و همچنین با هزینه‌های بسیار ناچیز و از مواد دور ریز (پوسته برنج) سنتز می‌گردد [۳۴].



شکل ۸: a) منحنی اسپکتروسکوپی امپدانس مربوط به کوپن مس در محیط رسوب‌گذار، b) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن مس در محیط رسوب‌گذار.

Figure 8: a) Impedance spectroscopic curve related to the copper coupon in the depositing medium, b) Tafel polarization curve related to the copper coupon in the depositing medium.

جدول ۶: داده‌های عددی منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن مس در محیط رسوب‌گذار.

Table 6: Numerical data of Tafel polarization curve related to copper coupon in the depositing environment.

Butler Volmer	PBTC	FNSI	HEDP	Control
E Corrosion/ V	-0.541	-0.551	-0.361	-0.54
I Corrosion/ μA	18.91	19.69	12.28	9.921
I Corr. per Surface Area/ A/cm^2	1.89E-05	1.97E-05	1.23E-05	9.92E-06
Polarization Resistance/ Ω	7506	5849	1.02E+04	8918
Anodic β Tafel constant/ V/decade	0.607	0.501	0.459	0.414
Cathodic β Tafel constant/ V/decade	0.708	0.564	0.776	0.401

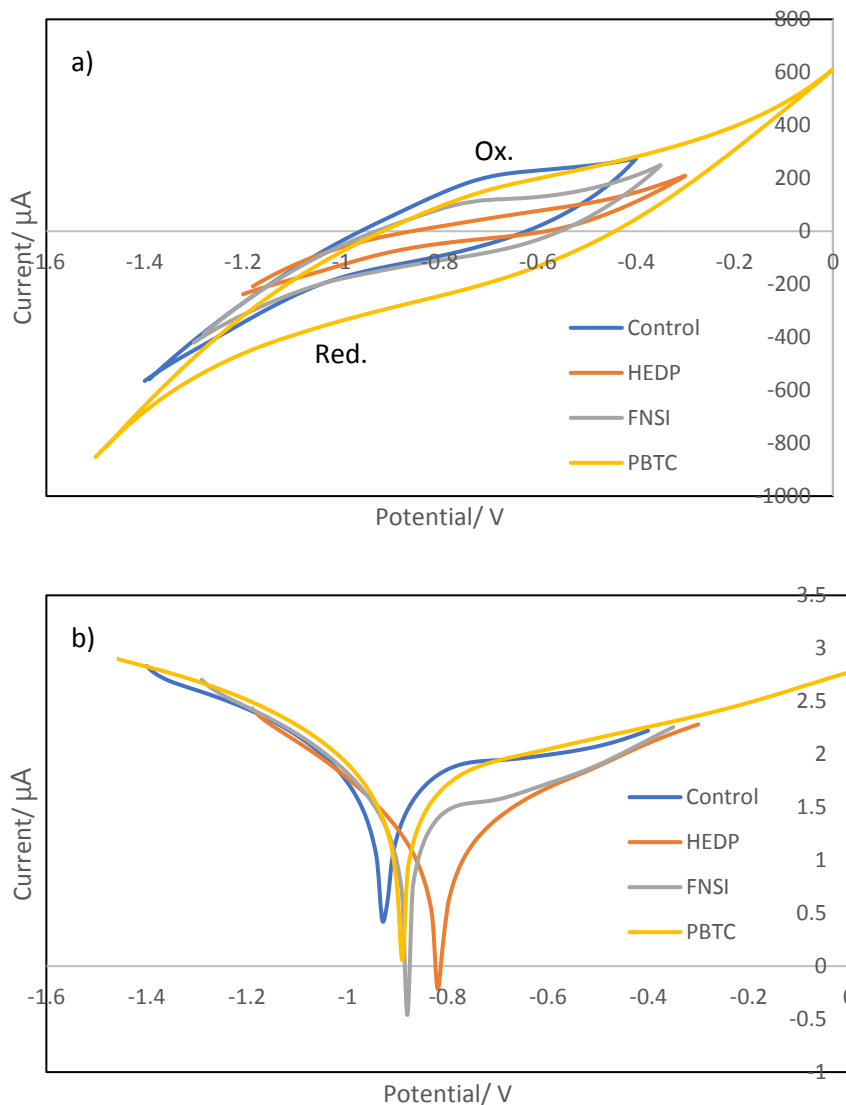
۳-۴-۴- آزمون ولتامتری چرخه‌ای بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری مربوط به کوپن کربن استیل در محیط رسوب‌گذار

همانطور که در شکل مشاهده می‌گردد عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI و بازدارنده‌های خوردگی تجاری HEDP بر روی کوپن کربن استیل از حیث بازدارندگی رسوب، تفاوت چندانی با محیط کنترل ندارد. این پدیده نشان‌دهنده آن است که حضور و یا عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی HEDP و FNSI در محیط تجهیز از جنس کربن استیل چندان بر رسوب‌زدایی و نرخ خوردگی مؤثر نمی‌باشد. از سوی دیگر بررسی سطح زیر نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای بازدارنده خوردگی PBTC نسبت به سطح نمودار کنترل و بازدارنده‌های خوردگی HEDP و FNSI بسیار بیشتر می‌باشد که این نتایج حاصل از رسوب‌زدایی بالای PBTC می‌باشد. لذا بر این اساس پیش‌بینی می‌گردد که بازدارندگی رسوب PBTC بسیار ایده‌آل و در قیاس با آن بازدارنده پیشنهادی FNSI و بازدارنده تجاری HEDP عملکرد ضعیفی در رسوب‌زدایی دارند که این از نقاط عملکردی منفی این بازدارنده برای تجهیز از جنس کربن استیل محسوب می‌گردد (شکل ۹a). از سوی دیگر با بررسی سطح زیر نمودار ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه کنترل، بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری تفاوت فاحشی مشاهده نمی‌گردد و همچنین مقدار جریان برای تمامی موارد بسیار ناچیز است. نتایج حاکی از آن است که نرخ خوردگی محیط رسوب‌گذار پیشنهادی برای نمونه کربن استیل بسیار ناچیز (در قیاس با تجهیز از جنس مس) می‌باشد. به دنبال آن استفاده یا عدم‌استفاده از بازدارنده نیز تأثیر چندانی بر این مقدار جریان خوردگی ندارد.

جدول ۷: داده‌های عددی منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن کربن استیل در محیط رسوب‌گذار.

Table 7: Numerical data of Tafel polarization curve related to carbon steel coupon in deposition environment.

Butler Volmer	PBTC	FNSI	HEDP	Control
E Corrosion/ V	-0.89	-0.88	-0.82	-0.93
I Corrosion/ μA	176.7	52.4	16.33	224.3
I Corr. per Surface Area/ A/cm^2	1.77E-04	5.24E-05	1.63E-05	2.24E-04
Polarization Resistance/ Ω	1550	2261	4657	1482
Anodic β Tafel constant/ V/decade	5.795	0.869	0.426	114.942
Cathodic β Tafel constant/ V/decade	0.708	0.398	0.297	0.771



شکل ۹: (a) منحنی CV در بازه $-1.5-0.5$ V مربوط به کوپن کربن استیل در محیط رسوب گذار، (b) منحنی پلاریزاسیون تافل مربوط به کوپن کربن استیل در محیط رسوب گذار.

Figure 9: a) CV curve related to carbon steel coupon in deposition environment, b) Tafel polarization curve related to carbon steel coupon in deposition environment.

۳-۴-۵- آزمون پلاریزاسیون تافل بازدارنده پیشنهادی و بازدارنده های تجاری مربوط به کوپن کربن استیل در محیط رسوب گذار

همانطور که از نتایج منحنی تافل معین می گردد میزان پتانسیل خوردگی برای نمونه کنترل در حدود -0.93 V می باشد که این عدد به پتانسیل خوردگی نمونه بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI و بازدارنده تجاری PBTC بسیار نزدیک می باشد. این نتایج نشان دهنده آن است که بازدارنده پیشنهادی FNSI و بازدارنده PBTC توان بالایی در زدودن رسوبات و به دنبال آن ایجاد شرایط خوردگی بالا بر روی سطح فلز را دارند و این در حالی است که بازدارنده HEDP توانایی به نسبت پایین تری در زدودن رسوبات دارد. در نهایت در

حضور بازدارنده HEDP سطح بسیار غیراکتیو شده و پتانسیل خوردگی در حدود 0.1V افزایش یافته و به میزان 0.82V- می‌رسد (جدول ۷). در یک جمع‌بندی کوتاه عنوان می‌گردد که بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI عملکرد ایده‌آل در حدود بازدارنده خوردگی تجاری PBTC را دارد و همچنین عملکرد بازدارنده FNSI از نقطه نظر رسوب‌زدایی از بازدارنده‌های تجاری نظیر HEDP بسیار ایده‌آل‌تر می‌باشد.

۳-۵ - توجیهات فنی-اقتصادی بازدارنده پیشنهادی

هزینه مورد نیاز به منظور سنتز ۱ کیلوگرم بازدارنده خوردگی با استفاده از موادی همچون پوسته برنج، تری‌اتوکسی سایلایل پروپیل آمین، متیل آکریلات، بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین، متانول و اتانول شستشو و در نظر گرفتن هزینه‌های مازاد شامل مصرف آب، برق، پرسنل، استعلاک دستگاه‌ها و ... به میزان ۵٪ برابر با ۱۴۳۰۰۰ تومان خواهد شد. شایان ذکر است قیمت و استعلام مواد به‌منظور سنتز و تهیه بازدارنده سنتزی در مقادیر صنعتی از شرکت‌های چینی و در مقادیر صنعتی و با در نظر گرفتن دلار ۵۰۰۰۰ تومانی انجام گرفته است. جدول زیر لیست و هزینه مواد مورد نیاز به منظور سنتز ۱ کیلوگرم از بازدارنده خوردگی سنتزی FNSI را نمایش می‌دهد.

جدول ۸: لیست و هزینه مواد مورد نیاز به منظور سنتز ۱ کیلوگرم بازدارنده FNSI.

Table 8: List and cost of materials needed to synthesize 1 kg of FNSI inhibitor.

List of required materials	Dosage/kg	Unit price kg/Toman	Total price/Toman
Rice husk	0.8	2.000	1.600
Triethoxysilylpropylamine	0.211	250.000	52.750
Methyl acrylate	0.252	39.500	9.954
Bis(3-aminopropyl) amine	0.72	100.000	72.000
Methanol ^a	0.5	10.000	5.000
Ethanol ^a	0.5	50.000	25.000

^a Due to the ability to recycle solvents using a rotary evaporator, the cost of solvents is not included in the total cost.

فسفونوبوتان (PBTC) ترکیبی شیمیایی با نام ۲-فسفونو بوتان و یا ۴و۲-تری کربوکسیلیک اسید است. PBTC به حالت محلول به رنگ زرد و شفاف به عنوان بازدارنده رسوب و خوردگی و یک تثبیت کننده عالی برای نمک‌ها در سیستم‌های آبی استفاده می‌شود. براساس استعلام قیمتی قیمت هر کیلو از این ماده (چینی صنعتی) با در نظر گرفتن قیمت دلار ۵۰۰۰۰ تقریباً برابر با ۱۶۰۰۰۰ تومان می‌باشد.

از دیگر بازدارنده‌های خوردگی تجاری پرکاربرد در صنایع، هیدروکسی اتیل دی‌فسفونیک اسید (اتیدرونیک اسید، HEDP) می‌باشد. HEDP ترکیبات کیلیت پایدار با یون‌های مس، آهن و روی در آب تشکیل می‌دهد و در سیستم‌های pH بالا، دمای متوسط و در حضور کلر پایداری عالی نشان می‌دهد. به همین دلیل، هیدرولیز و تجزیه آن در شرایط نور و حرارت معمولی سخت است. HEDP به عنوان بازدارنده خوردگی برای زیر لایه‌های فولادی در صنایع و به عنوان ضد رسوب و ضد خوردگی در سیستم‌های آب خنک‌کننده نیز استفاده می‌شود. براساس استعلام قیمتی صورت گرفته قیمت هر کیلو از این ماده (چینی صنعتی) با در نظر گرفتن قیمت دلار ۵۰۰۰۰ تقریباً برابر با ۱۵۵۰۰۰ تومان می‌باشد.

بنابراین هزینه سنتزی نانوبازدارنده خوردگی FNSI کمی پایین‌تر از بازدارنده‌های خوردگی تجاری معمول از قبیل PBTC و HEDP می‌باشد. از طرف دیگر، در این پژوهش نانوسیلیکا بکاررفته در ساختار این نانوبازدارنده از یک ماده دور ریز و سازگار با محیط زیست (پوسته برنج) استخراج شده است. همچنین با توجه به شرایط اقلیمی کاشت برنج در اکثر نقاط کشور، پوسته برنج به میزان فراوان،

ارزان و قابل دسترس در هر نقطه از کشور موجود می‌باشد. همچنین با توجه به اینکه نانوبازدارنده سنتزی بر پایه نانوسیلیکا با قابلیت پراکندگی عالی در محلول می‌باشد و با توجه به سطح ویژه بالا و وجود خواص کوانتومی قادر به ایفای نقش خود به عنوان نانوبازدارنده خواهد بود و با توجه به ساختار هتروژن قابلیت بازیافت و استفاده مجدد با بکارگیری از فیلترهای نانو در سیستم‌ها و تجهیزات صنعتی را امکان‌پذیر می‌سازد. بنابراین این نانوبازدارنده سنتزی در صورت خارج شدن تجهیزات صنعتی از سرویس قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارا می‌باشد درحالیکه در مورد بسیاری از بازدارنده‌های صنعتی و تجاری متداول این امکان وجود ندارد. علاوه بر این تعداد فراوانی از بازدارنده‌های متداول وارداتی بوده که منجر به خروج ارز از کشور و وابستگی به کشورهای تولیدکننده می‌شود درحالیکه نانوبازدارنده سنتزی با توجه به تست‌های عملکردی خوردگی، قابلیت عالی را در بازدارندگی از خوردگی به همراه قابلیت استفاده چندین باره با توجه به پایداری حرارتی امکان‌پذیر می‌سازد.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر در ابتدا نانوذرات سیلیکا از پوسته برنج استخراج شده و پس از عامل‌دار شدن چند مرحله‌ای با مولکول‌های دندریمر پلیمر آمینی به عنوان یک نانوبازدارنده خوردگی FNSI مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. در ابتدا عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی FNSI و تجاری HEDP و PBTC از نقطه نظر آزمون فیزیکی کاهش وزن در پیلوت خوردگی نیروگاه منتظر قائم در محیط خورنده مورد بررسی قرار گرفت. سپس عملکرد این بازدارنده خوردگی پیشنهادی و بازدارنده‌های تجاری در محیط خورنده کلرید-سولفات و محیط رسوب‌گذار کربناتی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این ارزیابی آزمون‌های کوپن گذاری و الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. آزمون کوپن گذاری یک نوع آزمون عملیاتی در صنعت نیروگاهی و سایر صنایع خوردگی جهت بررسی و تشخیص مقدار خوردگی می‌باشد. این درحالی است که آزمون‌های الکتروشیمیایی از انواع آزمون‌های آکادمیک و نوین برای بررسی نرخ خوردگی و مکانیسم خوردگی می‌باشد. در این تحقیق هر دو دسته آزمون عملیاتی و آکادمیک برای اولین بار کنار هم گردآوری گردیده است تا دسته گسترده‌ای از عوامل موثر در خوردگی شناسایی و بازدارندگی گردند. آزمون‌های الکتروشیمیایی به تجهیزات پیچیده و سطح دانش بالایی جهت بررسی خوردگی نیاز دارد و این در حالی است که آزمون کوپن گذاری به راحتی با داشتن یک ترازوی ۴ رقم بدون نیاز به دانش آکادمیک قابل انجام است. آزمون کوپن گذاری میزان خوردگی را معین می‌کند و این در حالی است که آزمون الکتروشیمیایی انواع مکانیسم‌های خوردگی را شفاف ارائه می‌دهد. نتایج خوردگی حاکی از آن است که میزان خوردگی در عدم‌حضور بازدارنده (کنترل) برای کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی به میزان ۲ برابر بیشتر از خوردگی در محیط حضور بازدارنده‌های تجاری می‌باشد. همچنین میزان خوردگی در عدم‌حضور بازدارنده (کنترل) برای کوپن‌های خوردگی کربن استیل، مس و آدمیرالیتی به میزان ۴ برابر بیشتر از خوردگی در محیط حضور بازدارنده‌های پیشنهادی FNSI می‌باشد. از اینرو با توجه به نتایج حاصل از کوپن‌گذاری، خواص بازدارندگی پیشنهادی FNSI در حدود ۲ برابر بهتر از خواص بازدارنده‌های تجاری HEDP و PBTC می‌باشد. عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی و تجاری در محیط خورنده کلرید-سولفات با آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، اسپکتروسکوپی امپدانس و پلاریزاسین تافل نیز مورد بررسی و قیاس قرار گرفت. براساس نتایج ولتامتری چرخه‌ای در محیط خورنده، کمترین نرخ خوردگی به ترتیب مربوط به FNSI، PBTC و HEDP می‌باشد و از اینرو بازدارنده پیشنهادی به عنوان بازدارنده برتر در این آزمون انتخاب می‌گردد. همچنین عملکرد بازدارنده پیشنهادی در قیاس با بازدارنده‌های تجاری روتین براساس آزمون پلاریزاسیون تافل کوپن مس از حیث افزایش پتانسیل خوردگی تا حدودی ضعیف به نظر می‌رسد. علاوه بر این، عملکرد بازدارنده خوردگی پیشنهادی و تجاری در محیط رسوب‌گذار کربناتی با آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، اسپکتروسکوپی امپدانس و پلاریزاسیون تافل مورد بررسی و قیاس قرار گرفت. در این آزمون نرخ خوردگی بر روی کوپن مس در شرایط رسوب‌گذار به معنی بررسی اثر بازدارندگی رسوب مس می‌باشد که در این آزمون، بازدارنده HEDP اثر ضدرسویی بسیار مناسب و سایر بازدارنده‌های تجاری و پیشنهادی تأثیر چندانی بر رسوب‌زدایی ندارند. در آزمون‌های بررسی سطح تجهیز مسی با روش CV، خواص ضدرسویی بازدارنده در این آزمون به روشنی مشاهده می‌گردد و از سوی دیگر بازدارنده سنتزی کارایی ضدرسویی بسیار

ایده‌آلی در حد و حدود بازدارنده‌های تجاری را از خود نشان می‌دهد. همچنین خواص ضدروسوبی بازدارنده در آزمون با روش اسپکتروسکوپی امیدانس به روشنی مشاهده می‌گردد و بازدارنده سنتزی FNSI کارایی ضدروسوبی بسیار ایده‌آلی در حد و حدود بازدارنده‌های تجاری را از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این، براساس نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل، مشاهده می‌گردد که بازدارنده پیشنهادی عملکرد بسیار مناسب در حد و حدود بازدارنده‌های تجاری دارد و این در حالی است که این بازدارنده قابلیت بازیابی و استفاده مجدد دارد که سایر بازدارنده‌ها ندارند. از طرف دیگر این بازدارنده سنتزی از مواد دورریز، قابل دسترس، ارزان (پوسته برنج)، سازگار با محیط زیست و با هزینه پایین تر قابل تهیه می‌باشند.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی از گروه شیمی و فرآیند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می‌آورند.

۶- مراجع

- [1] Poulson, B. (2014). Predicting and preventing flow accelerated corrosion in nuclear power plant. *International Journal of Nuclear Energy*, 2014(1): 423295.
- [2] Ahmed, W. H. (2012). Flow accelerated corrosion in nuclear power plants. *Nuclear Power-Practical Aspects*, 1.
- [3] Afshar, M. G., Azimi, M., Habibi, N., Masihi, H., Esameilpour, M. (2023). Batch and continuous bleaching regimen in the cooling tower of Montazer Ghaem power plant. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 11: 100339.
- [4] Afshar, M. G., Esmaeilpour, M., Ghaseminejad, H. (2024). Microbial corrosion affected by environmental factors in cooling tower of Bandar Abbas power plant. *Journal of Environmental Studies*, 49(4)
- [5] Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., Namaki Shooshtari, N. (2023). Microbial corrosion in cooling tower of ramin power plant: determination and corrective solution. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, 34(4): 97-108.
- [6] Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., Ghaseminejad, H., Esmaeili, N. (2023). Detection and Analysis of Microbial Influenced Corrosion in Cooling Tower of Shahid Mofateh Power Plant. *journal of New Materials*, 13(50): 46-59.
- [7] Ghahraman Afshar, M., Ghaseminejad, H., Esmaeilpour, M. (2022). Microbial Corrosion in Cooling Water of Lushan Shahid Beheshti Power Plant. *journal of New Materials*, 13(49): 26-15.
- [8] Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., Ghaseminejad, H. (2024). Investigation of water consumption in Shahid Montazer Ghaem steam Power Plant and technical-economic evaluation of the boilers' blowdown recycling solutions. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 42(4): 177-89.
- [9] Ghahraman Afshar, M., Azimi, M., Habibi, N., Esmaeilpour, M. (2023). Providing Operational Solution to Reduce Water Consumption of Cooling Water Cycle in Montazer Ghaem Power Plant by Chemical Modification of Clarifier Water. *Iranian Chemical Engineering Journal*.-
- [10] Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., Faghihi, M. (2024). Technical-Economic Evaluation of the Proposed Solutions to Modify the Pattern of Water Consumption in Tarasht Power Plant. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132): 66-84.

- [11] Ruiz, J. C., St-Georges-Robillard, A., Thérésy, C., Lerouge, S., Wertheimer, M. R. (2010). Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: Focus on stability. *Plasma Processes and Polymers*, 7(9-10): 737-53.
- [12] Hoenig, S. H., Budhathok, M., Robinson, G., Pierce, C., Meskers Jr, D., Ellis, M. C., et al. (2021). Technoeconomic benefits of film-forming amine products applied to steam surface condensers. *PowerPlant Chemistry (Online)*, 23.(1)
- [13] Dyachenko, F., Petrova, T., editors. Cycle water chemistry based on film forming amines at power plants: evaluation of technical guidance documents. *Journal of Physics: Conference Series*; 2017: IOP Publishing.
- [14] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Kazemnejadi, M., Yousefpour, A. (2024). Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an effective and recyclable magnetic adsorbent to remove Zn²⁺. *Iranian Chemical Engineering Journal*.
- [15] Asgharinezhad, A. A., Esmailpour, M., Afshar, M. G. (2024). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*, 78(6.814-3799):(
- [16] Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., Kazemnejadi, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry Today*, 18(66): 125-46.
- [17] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*.- :
- [18] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Larimi, A., Asgharinezhad, A. (2024). Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*.- :
- [19] Ghahraman Afshar, M., Payehghadr, M., Bahrami Panah, N., Akbari, M. (2024). Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with 1,4-dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent nickel from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*.- :
- [20] Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., Noroozi Tisseh, Z., Ghahremanzadeh, R. (2023). Evaluation of the Performance of MnFe₂O₄ Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of Ni (II), Pb (II), V (V) Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22.104-90 :(130)
- [21] de Góis, M. M., de Alencar Souza, L. W., Cordeiro, C. H. N., da Silva, I. B. T., Soares, J. M. (2023). Study of morphology and magnetism of MnFe₂O₄-SiO₂ composites. *Ceramics International*, 49(7): 11552-62.
- [22] Safir, I., Ngo, K. X., Abraham ,J. N., Afshar, M. G., Pavlova, E., Nardin, C. (2015). Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid. *Polymer*, 79: 29-36.
- [23] Ghahraman Afshar, M., Hamidavi, H., Maleki, A., BahramiPanah, N. (2025). Theophylline-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization and application as cadmium ion removal adsorbent. *Iranian Chemical Engineering Journal*.- :
- [24] Crespo, G. A., Afshar, M. G., Bakker, E. (2012). Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes. *Angewandte Chemie*, 124(50): 12743-6.
- [25] Soleimani, M., Afshar, M. G., Shafaat, A., Crespo, G. A. (2013). High-Selective Tramadol Sensor Based on Modified Molecularly Imprinted Polymer² Carbon Paste Electrode with Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, 25(5): 1159-68.
- [26] Soleimani, M., Afshar, M. G. (2013). Potentiometric sensor for trace level analysis of copper based on carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6): 8719-29.

- [27] Esmailpour, M., Sardarian, A., Javidi, J. (2016). Dendrimer-encapsulated Pd (0) nanoparticles immobilized on nanosilica as a highly active and recyclable catalyst for the copper-and phosphine-free Sonogashira–Hagihara coupling reactions in water. *Catalysis Science & Technology*, 6(11): 4005-19.
- [28] Esmailpour, M., Zahmatkesh, S., Fahimi, N., Nosratabadi, M. (2018). Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4): e4302.
- [29] Kazemnejadi, M., Alavi, S. A., Rezazadeh, Z., Nasser, M. A., Allahresani, A., Esmailpour, M. (2019). Fe₃O₄@ SiO₂@ Im [Cl] Mn (III)-complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime. *Journal of Molecular Structure*, 1186: 230-49.
- [30] Dindarloo Inaloo, I., Esmailpour, M., Majnooni, S., Reza Oveisi, A. (2020). Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. *ChemCatChem*, 12(21): 5486-91.
- [31] Sardarian, A. R., Eslahi, H., Esmailpour, M. (2019). Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 33 (7): e4856.
- [32] Cuartero, M., Crespo, G. A., Ghahraman Afshar, M., Bakker, E. (2014). Exhaustive thin-layer cyclic voltammetry for absolute multianalyte halide detection. *Analytical chemistry*, 86(22): 11387-95.
- [33] Afshar, M. G., Crespo, G. A., Bakker, E. (2014). Counter electrode based on an ion-exchanger Donnan exclusion membrane for bioelectroanalysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 61: 64-9.
- [34] Jeanneret, S., Crespo, G. A., Afshar, M. G., Bakker, E. (2015). GalvaPot, a custom-made combination galvanostat/potentiostat and high impedance potentiometer for decentralized measurements of ionophore-based electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207: 631-9.