

بررسی تأثیر سرعت پسیو شدن و اندازه کاتد در بهینه‌سازی طراحی حفاظت آندی مخازن ذخیره‌سازی صنعتی اسید سولفوریک

علی امیرعبداللهیان^{۱*}، محسن نصری^۱، علیرضا سهرابی فرید^۱، مهدی عطارچی^۱

^۱ شرکت برنالکترونیک

*E-mail: amirabdollahian_ali@yahoo.com

چکیده

هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر سرعت پسیو شدن و اندازه کاتد در بهینه‌سازی طراحی حفاظت آندی مخازن ذخیره‌سازی صنعتی اسید سولفوریک است. به این منظور طراحی حفاظت آندی برای یک مخزن استوانه‌ای شکل فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ حاوی اسید سولفوریک ۱۵٪ در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و حالت سکون براساس اطلاعات الکتروشیمیایی حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون انجام شد. همچنین جهت مقایسه نتایج عملی با نتایج حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی و محاسبات تئوری، یک مخزن به صورت پایلوت ساخته شده و تحت حفاظت آندی قرار گرفت. آزمون‌ها و محاسبات نشان داد که با کاهش سرعت پسیو شدن، دانسیته جریان بحرانی برای پسیو شدن کاهش یافته ولی دانسیته جریان پسیو تغییر چندانی نمی‌کند. با فرض ثابت بودن طول کاتد و افزایش قطر کاتد، ولتاژ کاری حداکثر و ولتاژ کاری بحرانی کاهش یافته ولی ولتاژ کاری پسیو تغییر محسوسی نمی‌کند. بهینه‌سازی ظرفیت ولتاژ و جریان پتانسیواستات مورد نیاز برای حفاظت آندی از طریق کاهش سرعت پسیو نمودن مخزن و انتخاب بهینه اندازه کاتد قابل انجام است. نتایج عملی حاصل از آزمون حفاظت آندی نشان داد که مخزن استوانه‌ای با قطر ۱۰۰ و ارتفاع ۱۰۰ سانتی‌متر با استفاده از کاتد با قطر ۱ سانتی‌متر و طول ۳۰ سانتی‌متر با ولتاژ کاری بحرانی ۴٫۶۲ ولت، جریان بحرانی ۳۵٫۸۰ آمپر، ولتاژ کاری پسیو ۱٫۱۲ ولت و جریان پسیو ۰٫۴ آمپر به صورت آندی حفاظت شده و تطابق قابل قبولی با نتایج آزمون آزمایشگاهی و محاسبات تئوری دارد.

واژه‌های کلیدی:

سرعت پسیو شدن، اندازه کاتد، طراحی حفاظت آندی، مخازن ذخیره‌سازی، اسید سولفوریک.

۱- مقدمه

حفاظت آندی اغلب به طور گسترده به منظور حفاظت تجهیزات مورد استفاده در ذخیره‌سازی و حمل اسید سولفوریک به کار می‌رود. مبدل‌های حرارتی حفاظت آندی شده قابل استفاده در کارخانجات تولید اسید سولفوریک یکی از موفقیت‌آمیزترین نمونه‌های حفاظت آندی در چند سال اخیر بوده است [۱، ۲].

به طور ساده، حفاظت آندی بر پایه تشکیل یک فیلم محافظ بر سطح فلزات توسط اعمال خارجی جریان‌های آندی استوار است. به طور عمومی اعمال جریان آندی به سازه بایستی منجر به افزایش سرعت انحلال فلز شود بجز در مورد فلزات فعال-پسیو^۱ مانند آهن، نیکل، کرم، تیتانیوم و آلیاژهای آن‌ها که اگر جریان‌های آندی اعمال شده به آن‌ها با دقت کنترل شود، پسیو شده و سرعت انحلال فلز

کاهش می‌یابد [۳]. اندازه‌گیری تمایل فلز به پسیو شدن به منظور تعیین مشخصه‌های خوردگی الکتروشیمیایی آن از اهمیت زیادی برخوردار است. این اندازه‌گیری می‌تواند از منحنی پلاریزاسیون آندی فلز حاصل شود [۴].

تجهیزات ضروری برای حفاظت آندی یک مخزن شامل کاتد، الکتروود مرجع، حسگر، کنترل کننده پتانسیل و منبع تغذیه DC است [۱].

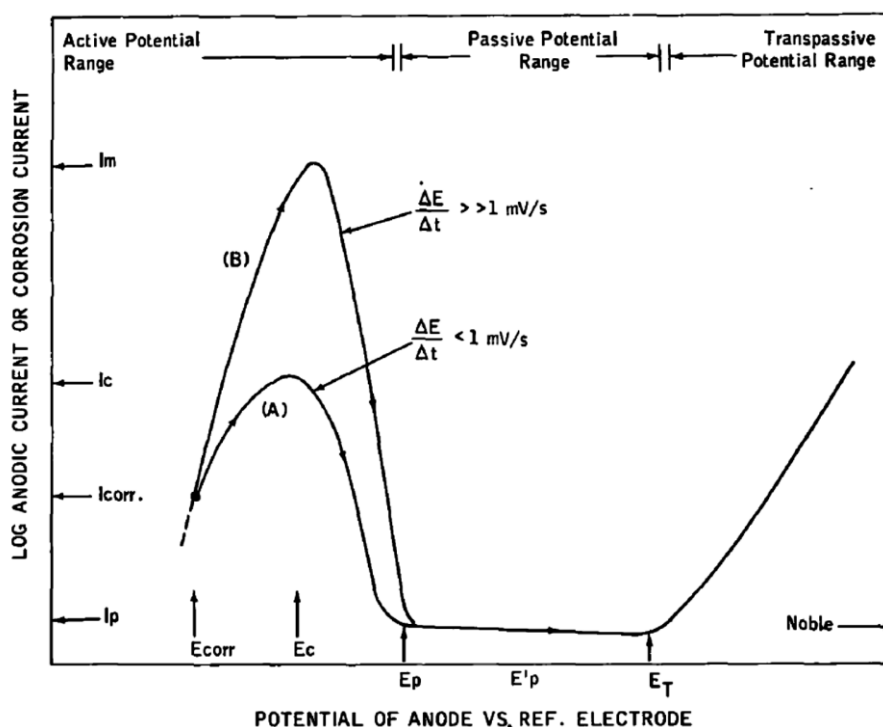
۲، ۴، ۵] که حسگر، کنترل کننده پتانسیل و منبع تغذیه DC می‌تواند در قالب دستگاهی به نام پتانسیواستات^۲ بکار گرفته شود [۴].

دیواره مخزن در حین تزریق جریان بین دیواره مخزن و کاتد، نقش آند مدار را بازی می‌کند. جریان مدار نیز به گونه‌ای کنترل می‌شود که پتانسیل دیواره مخزن نسبت به الکتروود مرجع به ناحیه پسیو منتقل شده و در آن حفظ گردد [۱].

چون کاتد در نقش کامل کننده مدار ظاهر می‌شود، در انتخاب آن عواملی مانند مقاومت به خوردگی طولانی مدت مورد ملاحظه قرار می‌گیرد. الکتروود مرجع نیز باید دارای مقاومت به خوردگی طولانی مدت و پتانسیل الکتروشیمیایی ثابتی با زمان بوده و کمترین تأثیرپذیری را از تغییرات ترکیب محلول و دما داشته باشد. همچنین پتانسیواستات مورد استفاده در سامانه حفاظت آندی باید از دقت کافی در ولتاژ (بین آند و کاتد)، جریان و پتانسیل (بین آند و الکتروود مرجع) برخوردار باشد [۴].

محاسبات طراحی به منظور حفاظت آندی یک مخزن ذخیره‌سازی صنعتی اسید شامل استخراج اطلاعات الکتروشیمیایی از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون فلز مخزن در محلول مورد نظر (با ترکیب شیمیایی، عناصر ناخالصی، دما و ... مشابه)، انتخاب نوع، ابعاد و جانمایی کاتد، انتخاب نوع و جانمایی الکتروود مرجع و محاسبات مربوط به ظرفیت ولتاژ و جریان پتانسیواستات است [۴، ۶، ۷].

پسیو شدن حاصل از حفاظت آندی می‌تواند با استفاده از منحنی پلاریزاسیون آندی یک فلز در محلول مورد نظر نشان داده شود (شکل ۱). منحنی (A) یک منحنی پلاریزاسیون تعیین شده در سرعت‌های پلاریزاسیون خیلی پایین ($\Delta E/\Delta t < 1 \text{ mV/s}$) را نشان می‌دهد. در حالت کلی شکل منحنی پلاریزاسیون متأثر از سرعت پلاریزاسیون است. در سرعت‌های بالا جریان مورد نیاز برای پسیو شدن فوق‌العاده بزرگ می‌شود. همان طور که در منحنی (B) نشان داده شده است، سرعت پلاریزاسیون بسیار بالا ($\Delta E/\Delta t \gg 1 \text{ mV/s}$) است [۴، ۶، ۷].



شکل ۱. شماتیک منحنی پلاریزاسیون آندی با سرعت‌های پلاریزاسیون مختلف [۴، ۷]

- پارامترهایی که باید از منحنی‌های پلاریزاسیون به منظور استفاده در طراحی حفاظت آندی استخراج شوند، عبارتند از:
- دانسیته جریان حداکثر برای پسیو شدن (i_m): در طراحی سامانه‌های حفاظت آندی سازه‌های فلزی در محیط خورنده، ظرفیت جریان کافی در پتانسیواستات یا منبع تغذیه DC برای پسیو نمودن سریع در طول کاربرد اولیه پسیو شدن آندی یا در طول پسیو نمودن مجدد در موارد اضطراری (مانند از دست رفتن حالت پسیو در نتیجه قطع برق) ضروری است. i_m نشان دهنده دانسیته جریان مورد نیاز برای پسیو شدن یک سازه فلزی زمانی که پتانسیل الکتروشیمیایی سطح فلز از پتانسیل خوردگی آزاد، E_{corr} به سمت پتانسیل E_p نزدیک وسط ناحیه پسیو به طور خیلی سریع افزایش می‌یابد، است ($\Delta E/\Delta t \gg 1 \text{ mV/s}$).
 - دانسیته جریان بحرانی برای پسیو شدن (i_c): حداقل دانسیته جریانی که به منظور پسیو نمودن یک فلز یا آلیاژ توسط پلاریزاسیون آهسته ($\Delta E/\Delta t < 1 \text{ mV/s}$) در یک محیط خورنده ویژه مورد نیاز است. i_m و i_c به تغییر در واکنش الکتروشیمیایی در حال رخداد روی سطح فلز از انحلال فلز آندی فعال به واکنش منجر به تشکیل فیلم اکسید پسیو به عنوان یک محصول اصلی مربوط می‌شود.
 - دانسیته جریان پسیو (i_p): دانسیته جریان ضروری به منظور نگهداری فیلم اکسید پسیو روی سطح فلز در یک بازه زمانی طولانی است. i_p معمولاً ۲ تا ۳ مرتبه از بزرگی کوچکتر از i_c بوده و به طور مستقیم به سرعت خوردگی فلز پسیو مربوط می‌شود.
 - پتانسیل پسیو بحرانی (E_c): پتانسیل الکتروشیمیایی سطح فلز نسبت به الکتروود مرجع، متناظر با دانسیته جریان بحرانی برای پسیو شدن است.
 - پتانسیل پسیو (E_p): پتانسیل الکتروشیمیایی سطح فلز نسبت به الکتروود مرجع، متناظر با شروع محدوده پتانسیل پسیو در منحنی پلاریزاسیون می‌باشد.
 - محدوده پتانسیل در ناحیه پسیو (E_p تا E_T): یک بخش صاف در منحنی پلاریزاسیون آندی شامل ناحیه پسیو است. بزرگی ناحیه پسیو خیلی اهمیت داشته و تعیین کننده عملی بودن حفاظت آندی برای یک فلز یا آلیاژ ویژه در شرایط محیطی خاص است. براساس توصیه آقای فرولیس^۳ حداقل محدوده پتانسیل پسیو در حدود ۲۰۰ میلی‌ولت برای کنترل پتانسیل در اغلب کاربردها ضروری است. E_T پتانسیل ترانس‌پسیو^۴ (از دست رفتن حالت پسیو) بوده که در آنجا خوردگی تسریع شده آغاز می‌گردد [۶].
- زمانی که ولتاژ به یک سامانه حفاظت آندی اعمال می‌شود، هم آند و هم کاتد پلاریزه می‌شوند یعنی هر دو الکتروود در جهت مخالف دچار انتقال پتانسیل می‌شوند [۶، ۷]. ولتاژ اعمالی (یا ولتاژ کاری) در یک سامانه حفاظت آندی از رابطه (۱) بدست می‌آید:

$$V = \eta_{t,a} + \eta_{t,c} + I(R_i + R_e) \quad \text{رابطه (۱)}$$

V ولتاژ اعمالی کل (V)

$\eta_{t,a}$ مجموع کل اجزای پلاریزاسیون آندی (V)

$\eta_{t,c}$ مجموع کل اجزای پلاریزاسیون کاتدی (V)

I جریان اعمالی کل (A)

R_i مجموع کل مقاومت‌های اهمی داخلی سلول الکتروشیمیایی شامل الکترولیت و فیلم‌های سطحی (ohm)

R_e مجموع کل مقاومت‌های اهمی مدار خارجی (ohm) [۶، ۷]

ولتاژ اعمالی (V_m یا V_c یا V_p) در یک سامانه حفاظت آندی به عنوان تابعی از پارامترهای الکتروشیمیایی از رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$V = E - E_{corr} + \beta \times \log(i/i_0) + [(2.3R \times T)/(n \times F)] \log[i_L/(i_L - i)] + i \times A_c(R_i + R_e) \quad \text{رابطه (۲)}$$

V ولتاژ اعمالی کل (V)

i دانسیته جریان در کاتد (A/cm²)

i₀ دانسیته جریان تبادلی برای واکنش کاتدی (A/cm²)

i_L دانسیته جریان حدی برای واکنش کاتدی (A/cm²)

A_c سطح مؤثر کاتد (cm²)

R_i مجموع کل مقاومت‌های اهمی داخلی سلول الکتروشیمیایی شامل الکترولیت و فیلم‌های سطحی (ohm)

R_e مجموع کل مقاومت‌های اهمی مدار خارجی (ohm)

E پتانسیل پسیو (E_p یا E_p') (V)

β شیب تافل واکنش کاتدی (V)

n تعداد الکترون‌های تبادل شده در واکنش کاتدی

F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ C/mol)

R ثابت گاز ایده‌آل (۸,۳۱ J/mol.K)

T دمای مطلق (K) [۷, ۶]

پارامترهای که باید در رابطه با ولتاژ اعمالی یا کاری سامانه حفاظت آندی تعیین شوند، عبارتند از:

- ولتاژ کاری حداکثر (V_m): ولتاژ DC ضروری به منظور دستیابی به حالت پسیو خیلی سریع (پلاریزاسیون خیلی سریع) است.
 - ولتاژ کاری بحرانی (V_c): ولتاژ DC ضروری به منظور دستیابی به حالت پسیو آهسته یک سطح فلزی است.
 - ولتاژ کاری پسیو (V_p): ولتاژ DC ضروری به منظور نگهداری حالت پسیو است. حاصل I_p × V_p تعیین کننده هزینه برق به منظور نگهداری حالت پسیو در بازه زمانی طولانی بوده و نقش مهمی در تعیین هزینه‌های اقتصادی حفاظت آندی دارد [۶].
- از رابطه (۲) مشاهده می‌شود که ولتاژ اعمالی مورد نیاز در سامانه حفاظت آندی به پلاریزاسیون آند و کاتد و افت IR در سلول و مدار خارجی وابسته است. به علاوه زمانی که دانسیته جریان کاتدی به دانسیته جریان حدی کاتدی می‌رسد، سهم پلاریزاسیون غلظتی نسبت به ولتاژ اعمالی مورد نیاز بزرگتر شده و در حالت حدی که i = i_L می‌شود، پلاریزاسیون غلظتی و جریان اعمالی مورد نیاز بی‌نهایت بزرگ می‌شوند. این موضوع بر این نکته دلالت دارد که در حالت حدی که i = i_L می‌شود و اندازه کاتد کوچک است جریان کافی به منظور پسیو شدن سازه نمی‌تواند اعمال شود [۶]. دانسیته جریان حدی توسط فعل و انفعالات بین نفوذ و انتقال^۵ رخ داده در یک سلول حاصل می‌شود. برای انتقال آزاد، دانسیته جریان حدی می‌تواند از رابطه (۳) به دست آید:

$$i_L = [(n \times D \times C \times F)/(\delta \times t')] \times 10^{-3} \quad \text{رابطه (۳)}$$

i_L دانسیته جریان حدی (A/cm²)

n تعداد الکترون‌های تبادل شده در واکنش کاتدی

D ضریب نفوذ ذره مورد نظر (cm²/s)

C غلظت ذره مورد نظر (g ion/L)

F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰ C/mol)

δ ضخامت لایه حدی الکترولیت نزدیک سطح کاتد (cm)

t' عدد انتقال^۶ همه یون‌ها در محلول بجز یون مورد نظر [۷]

رابطه (۲) می‌تواند برای بهینه‌سازی طراحی حفاظت آندی از جمله بهینه نمودن اندازه کاتد نیز مورد استفاده قرار گیرد. به طور کلی مجموع کل مقاومت‌های اهمی داخلی سلول الکتروشیمیایی شامل الکترولیت و فیلم‌های سطحی (R_i) از رابطه (۴) به دست می‌آید:

$$R_i = (\rho/2\pi \times L_2) \ln(D_1/D_2) = (2.3\rho/2\pi \times L_2) \log(D_1/D_2) \quad \text{رابطه (۴)}$$

R_i مجموع کل مقاومت‌های اهمی داخلی سلول الکتروشیمیایی شامل الکترولیت و فیلم‌های سطحی (ohm)

ρ مقاومت ویژه الکتریکی محلول (ohm.cm)

L_2 طول کاتد (cm)

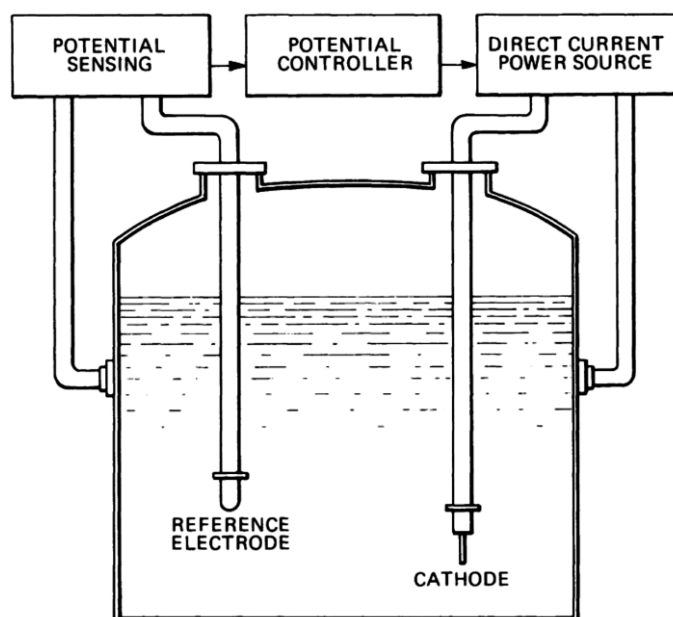
D_1 قطر مخزن (cm)

D_2 قطر کاتد [V] (cm)

در این پژوهش طراحی حفاظت آندی برای یک مخزن استوانه‌ای شکل فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ حاوی اسید سولفوریک ۱۵٪ در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و حالت سکون در نظر گرفته شده است. با توجه به ابعاد کوچک مخزن و مقاومت ویژه الکتریکی خیلی پایین اسید سولفوریک ۱۵٪، یک میله در وسط مخزن برای توزیع جریان در نظر گرفته شده است. در محاسبات طراحی، طول کاتد به منظور دستیابی به توزیع جریان یکنواخت روی آند، ثابت در نظر گرفته شده و اندازه کاتد با تغییر قطر کاتد بهینه می‌شود. این عملیات می‌تواند به انتخاب صحیح ظرفیت ولتاژ و جریان دستگاه پتانسیواستات و بهینه‌سازی طراحی کمک نماید.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور دستیابی به منحنی‌های پلاریزاسیون، آزمون آزمایشگاهی پلاریزاسیون نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۱۵٪ در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و حالت سکون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل 273A با سرعت‌های روبش ۰.۵، (پلاریزاسیون آهسته) و ۵ میلی‌ولت بر ثانیه (پلاریزاسیون سریع) انجام شد. شکل ۲ شماتیک سامانه حفاظت آندی یک مخزن ذخیره‌سازی و تجهیزات مورد نیاز بدین منظور شامل کاتد، الکتروود مرجع و پتانسیواستات [۱، ۲، ۴، ۵] را نشان می‌دهد.



شکل ۲. شماتیک سامانه حفاظت آندی یک مخزن ذخیره‌سازی [۱]

جهت انجام حفاظت آندی و کسب داده‌های عملی از آن، یک مخزن استوانه‌ای شکل از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ با ضخامت ورق ۳ میلی‌متر و ابعاد قطر ۱۰۰ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۰۰ سانتی‌متر و با پایه‌هایی با ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر به منظور شبیه‌سازی مخازن ذخیره‌سازی اسید سولفوریک به صورت پایلوت ساخته شد. همچنین در بالا و پایین آن از دو عدسی با قطر ۱۰۰ سانتی‌متر استفاده گردید. روی عدسی بالایی یک دریچه هندهول^۷ جهت دسترسی به داخل مخزن، بوشن‌هایی جهت ورود کاتد و الکتروود مرجع و لیفتینگ‌هایی جهت حمل و نقل آسان مخزن تعبیه شد. شکل ۳ مخزن ذخیره‌سازی اسید در حال ساخت را نشان می‌دهد.



شکل ۳. مخزن ذخیره‌سازی اسید در حال ساخت

پتانسیواستات مورد استفاده در این سامانه که وظیفه فیدبک گرفتن مداوم از الکتروود مرجع و تزریق جریان بر مبنای پتانسیل تنظیم شده بین بدنه مخزن و الکتروود مرجع را بر عهده داشت توسط واحد تحقیق و توسعه برق شرکت برنالکترونیک ساخته شد. این پتانسیواستات دارای ورودی برق AC تک فاز و خروجی برق DC با حداکثر ولتاژ ۴۰ ولت و حداکثر جریان ۴۰ آمپر بود. همچنین دارای سه خروجی بدنه، کاتد و الکتروود مرجع بوده و دو خروجی نیز به منظور ترموکوپل در آن تعبیه شده بود. این دستگاه حاوی چهار میتر بوده که پتانسیل بین بدنه و الکتروود مرجع، ولتاژ و جریان خروجی را نشان می‌داد. دقت میترها ± 0.01 ولت و ± 0.01 آمپر (± 10 میلی‌ولت و ± 10 میلی‌آمپر) بود. میتر چهارم نیز نمایش‌دهنده دمای اسید در مخزن با دقت ± 1 درجه سانتی‌گراد بود. همچنین ولوم برای تنظیم دستی پتانسیل و یک کلید اصلی به منظور قطع و وصل برق اصلی روی دستگاه نصب شده بود. شکل ۴ پتانسیواستات حفاظت آندی مورد استفاده در پژوهش حاضر را نشان می‌دهد.



شکل ۴. پتانسیواستات حفاظت آندی ساخت شرکت برنالکترونیک

کاتد مورد استفاده در این سامانه بر مبنای نوع و غلظت اسید (از لحاظ مقاومت به خوردگی و پایداری ابعادی) از جنس هاستلوی C (جدول ۱) و ابعاد آن پس از انجام محاسبات با قطر بهینه ۱ سانتی متر و طول ۳۰ سانتی متر انتخاب شد. الکتروود مرجع مورد استفاده نیز بر مبنای نوع و غلظت اسید (از لحاظ مقاومت به خوردگی و پایداری ابعادی و پتانسیل) از جنس پلاتین خالص با درجه خلوص ۹۹,۹۹۷٪ و ابعاد قطر ۲ میلی متر و طول ۲۰ سانتی متر انتخاب گردید. شکل ۵ کاتد و الکتروود مرجع حفاظت آندی مورد استفاده در پژوهش حاضر را نشان می دهد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی کاتد هاستلوی C

عنصر	کرم	مولیبدن	آهن	تنگستن	کبالت	منگنز	وانادیم	نیکل
Wt%	۱۵,۲۰	۱۶,۱۰	۵,۳۰	۳,۷۰	۰,۹۰	۰,۲۰	۰,۱۵	باقیمانده

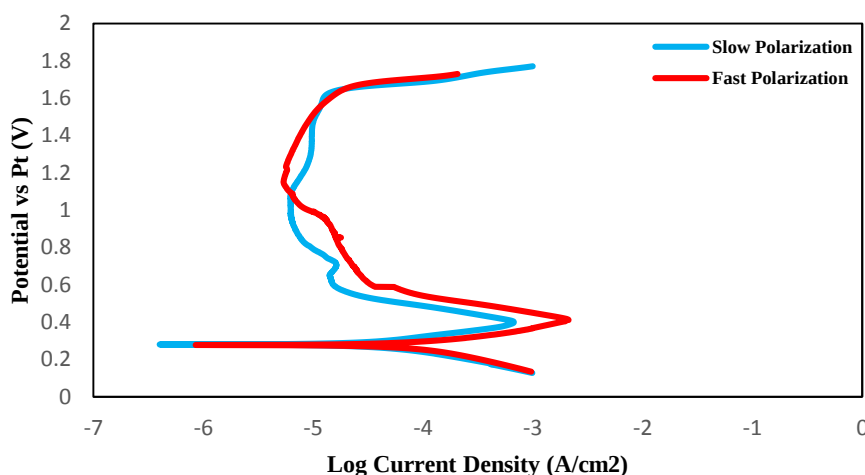


شکل ۵. کاتد و الکتروود مرجع حفاظت آندی ساخت شرکت برنالکترونیک

اسید مورد استفاده در این سامانه از نوع اسید سولفوریک با غلظت ۱۵٪ انتخاب گردید. این اسید به صورت خالص با درجه خلوص ۹۵-۹۸٪ با برند دکتر مجلی تهیه و با استفاده از آب شهر و به صورت دستی رقیق سازی شد. مخزن بیش از ۸۰۰ لیتر اسید رقیق شده را در خود جای داد.

۳- نتایج و بحث

منحنی های پلاریزاسیون آهسته و پلاریزاسیون سریع نمونه های فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۱۵٪ حاصل از آزمون آزمایشگاهی پلاریزاسیون در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. منحنی های پلاریزاسیون آهسته و پلاریزاسیون سریع نمونه های فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک ۱۵٪

همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش سرعت پلاریزاسیون منحنی به سمت راست میل می‌نماید که نشان دهنده افزایش دانسیته جریان بحرانی برای پسیو شدن در حالت پلاریزاسیون سریع است ولی مناطق پسیو دو منحنی تقریباً بر هم منطبق بوده و دانسیته جریان پسیو با تقریب قابل قبولی برای دو منحنی یکسان است [۶، ۷]. جدول ۲ پارامترهای ثابت و پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون را نشان می‌دهد.

جدول ۲. پارامترهای ثابت و پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون

پارامتر یا ثابت	علامت	مقدار	واحد
ارتفاع مخزن استوانه‌ای	L_1	۱۰۰	cm
قطر مخزن استوانه‌ای	D_1	۱۰۰	cm
سطح مؤثر مخزن استوانه‌ای	A_a	۴۷۱۰۰	cm ²
طول کاتد هاستالوی C	L_2	۳۰	cm
قطر کاتد هاستالوی C	D_2	۱	cm
سطح مؤثر کاتد هاستالوی C	A_c	۹۴٫۲	cm ²
دانسیته جریان خوردگی	i_{corr}	9×10^{-5}	A/cm ²
دانسیته جریان پسیو آندی	$i_{a,p}$	8×10^{-6}	A/cm ²
دانسیته جریان بحرانی آندی	$i_{a,c}$	7×10^{-4}	A/cm ²
دانسیته جریان حداکثر آندی	$i_{a,m}$	2×10^{-3}	A/cm ²
پتانسیل خوردگی*	E_{corr}	+۰٫۲۸	V vs Pt
پتانسیل پسیو*	E_p	+۰٫۶۰	V vs Pt
پتانسیل پسیو شدن بحرانی*	E_c	+۰٫۴۰	V vs Pt
پتانسیل پسیو در طول حفاظت آندی*	E_p'	+۱٫۱۰	V vs Pt
پتانسیل ترانس پسیو*	E_T	+۱٫۶۰	V vs Pt

* منظور از پتانسیل، اختلاف پتانسیل آند نسبت به الکترود مرجع پلاتین است.

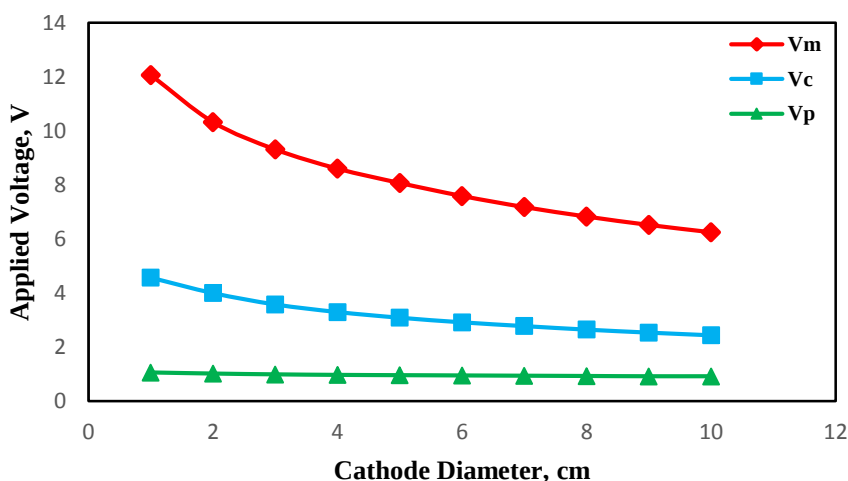
محاسبه جریان حداکثر آندی، جریان بحرانی آندی، جریان پسیو آندی و جریان خوردگی از طریق حاصلضرب دانسیته جریان هر یک از آن‌ها (جدول ۲) با سطح مخزن (آند) قابل انجام است. بدین ترتیب جریان حداکثر آندی، جریان بحرانی آندی، جریان پسیو آندی و جریان خوردگی برای مخزن مورد نظر به ترتیب ۹۴٫۲، ۳۲٫۹۷، ۰٫۳۸ و ۴٫۲۴ آمپر است. چون همواره جریان آندی با جریان کاتدی برابر است ($I_a = I_c$ و $i_a \times A_a = i_c \times A_c$) پس با استفاده از دانسیته جریان حداکثر آندی، دانسیته جریان بحرانی آندی و دانسیته جریان پسیو آندی می‌توان به صورت متناظر دانسیته جریان حداکثر کاتدی، دانسیته جریان بحرانی کاتدی و دانسیته جریان پسیو کاتدی را محاسبه نمود [۷]. با فرض این که مجموع مقاومت‌های اهمی مدار خارجی (R_e) ناچیز است و با استفاده از رابطه (۲)، پارامترهای الکترولیت و دانسیته جریان‌های بدست آمده می‌توان ولتاژ کاری حداکثر، ولتاژ کاری بحرانی و ولتاژ کاری پسیو کاتدی، ولتاژ کاری حداکثر، ولتاژ کاری بحرانی و ولتاژ کاری پسیو محاسبه شده براساس کاتد با طول ثابت و قطر ۱ سانتی‌متر و شکل ۷ منحنی تغییرات ولتاژهای اعمالی محاسبه شده برای قطرهای مختلف کاتد از ۱ تا ۱۰ سانتی‌متر را نشان می‌دهد. با توجه به جداول ۲ و ۳، در این کار پژوهشی که از قطر کاتد ۱ سانتی‌متر استفاده شده است، براساس محاسبات در حالت پسیو نمودن سریع (با سرعت ۵ میلی‌ولت بر ثانیه) به پتانسیواستاتی نیاز است تا بتواند ولتاژ ۱۲٫۰۶ ولت و جریان ۹۴٫۲ آمپر را تأمین نماید در حالی که در صورت پسیو نمودن آهسته (با سرعت ۰٫۵ میلی‌ولت بر ثانیه) به ولتاژ ۴٫۵۷ و جریان ۳۲٫۹۷ آمپر نیاز است. این اعداد محاسبه شده به منظور تعیین ظرفیت خروجی پتانسیواستات بکار گرفته می‌شود (لازم به ذکر است که معمولاً به منظور تعیین ظرفیت خروجی پتانسیواستات باید به اعداد محاسبه شده یک ضریب اطمینان حداقل ۲۰ درصد را نیز اضافه نمود).

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده براساس کاتد با طول ثابت و قطر ۱ سانتی متر

پارامتر یا ثابت	علامت	مقدار	واحد
دانسیته جریان پسیو کاتدی	$i_{c,p}$	4×10^{-3}	A/cm^2
دانسیته جریان بحرانی کاتدی	$i_{c,c}$	3.5×10^{-1}	A/cm^2
دانسیته جریان حداکثر کاتدی	$i_{c,m}$	۱	A/cm^2
ولتاژ کاری حداکثر*	V_m	۱۲.۰۶	V
ولتاژ کاری بحرانی*	V_c	۴.۵۷	V
ولتاژ کاری پسیو*	V_p	۱.۰۶	V

* منظور از ولتاژ، اختلاف ولتاژ بین آند و کاتد است.

افزایش ولتاژ و جریان پتانسیواستات در حالت پسیو نمودن سریع زمانی حادثر بروز می کند که ابعاد مخزن خیلی بزرگ شود پس در این صورت به پتانسیواستاتی با ظرفیت ولتاژ و جریان خیلی بالا نیاز است، بنابراین توصیه می شود به منظور حفاظت آندی مخازن ذخیره سازی صنعتی اسید با ابعاد خیلی بزرگ، جهت سهولت کار و کاهش هزینه ها از پسیو نمودن آهسته استفاده شود.



شکل ۷. منحنی تغییرات ولتاژهای اعمالی محاسبه شده برای قطرهای مختلف کاتد

همان طور که از شکل ۷ مشاهده می شود برای قطرهای مختلف کاتد، اعداد محاسبه شده برای ولتاژ کاری حداکثر، تقریباً ۳ برابر اعداد بدست آمده برای ولتاژ کاری بحرانی است و میزان ولتاژ کاری حداکثر و ولتاژ کاری بحرانی با افزایش قطر کاتد کاهش می یابد که این کاهش ابتدا با سرعت بالا و سپس با سرعت کمتری ادامه می یابد. بیشترین میزان ولتاژ کاری حداکثر (۱۲.۰۶ ولت) در قطر کاتد ۱ سانتی متر و کمترین مقدار (۶.۲۵ ولت) در قطر کاتد ۱۰ سانتی متر محاسبه شده است. همچنین بیشترین میزان ولتاژ کاری بحرانی (۴.۵۷ ولت) در قطر کاتد ۱ سانتی متر و کمترین مقدار (۲.۴۴ ولت) در قطر کاتد ۱۰ سانتی متر رخ می دهد. تغییرات ولتاژ کاری پسیو نیز با افزایش قطر کاتد چندان محسوس نبوده و با افزایش قطر کاتد از ۱ تا ۱۰ سانتی متر از ۱.۰۶ تا ۰.۹۲ ولت تغییر می کند. بهینه سازی قطر کاتد در زمانی که ابعاد مخزن خیلی بزرگ شود از اهمیت ویژه ای برخوردار خواهد شد بنابراین توصیه می شود به منظور حفاظت آندی مخازن ذخیره سازی صنعتی اسید با ابعاد خیلی بزرگ، جهت سهولت کار و کاهش هزینه ها از اندازه کاتد بهینه استفاده شود.

با توجه به محاسبات انجام شده و نتایج بررسی شده می توان دریافت که بهینه سازی طراحی حفاظت آندی مخازن ذخیره سازی صنعتی اسید خیلی بزرگ و در نتیجه بهینه سازی ظرفیت ولتاژ و جریان پتانسیواستات مورد نیاز، از طریق کاهش سرعت پسیو نمودن مخزن و انتخاب بهینه اندازه کاتد امکان پذیر است.

به منظور تأیید محاسبات طراحی، سامانه حفاظت آندی نصب شده بر مخزن شبیه‌سازی شده، راه‌اندازی و مخزن به صورت آندی تحت حفاظت قرار گرفت. به این منظور یک پتانسیواستات با ظرفیت ولتاژ ۴۰ ولت و جریان ۴۰ آمپر به گونه‌ای طراحی شد تا با قابلیت پسیو نمودن با سرعت آهسته (۵،۰ میلی‌ولت بر ثانیه) به پتانسیل پسیو مورد نظر (۱،۱۰+ ولت) برسد سپس با دقت ± 0.1 ولت (± 10 میلی‌ولت) در این پتانسیل ثابت شد تا حالت پسیو ایجاد شده، حفظ گردد یعنی پتانسیواستات با فیدبک‌گیری مداوم از الکتروود مرجع و تغییر در تزریق جریان، پتانسیل را در نقطه مورد نظر ثابت نگه می‌داشت. جدول ۴ مقایسه نتایج حاصل از آزمون حفاظت آندی عملی مخزن ذخیره‌سازی اسید سولفوریک با اعداد حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون و محاسبات تئوری را نشان می‌دهد.

جدول ۴. مقایسه نتایج حاصل از آزمون حفاظت آندی عملی با اعداد حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون و محاسبات تئوری

واحد	میزان اختلاف	مقدار حاصل از آزمون عملی	مقدار حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون و محاسبات تئوری	پارامتر یا ثابت
A	٪۴	۴،۴۰	۴،۲۴	جریان خوردگی
A	٪۵	۰،۴۰	۰،۳۸	جریان پسیو آندی
A	٪۹	۳۵،۸۰	۳۲،۹۷	جریان بحرانی آندی
V vs Pt	٪۴	+۰،۲۹	+۰،۲۸	پتانسیل خوردگی*
V	٪۵	۴،۶۲	۴،۵۷	ولتاژ کاری بحرانی**
V	٪۶	۱،۱۲	۱،۰۶	ولتاژ کاری پسیو**
* منظور از پتانسیل، اختلاف پتانسیل آند نسبت به الکتروود مرجع پلاتین است.				
** منظور از ولتاژ، اختلاف ولتاژ بین آند و کاتد است.				

با توجه به جدول ۴ نتایج حاصل از آزمون حفاظت آندی عملی با اعداد حاصل از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون و محاسبات انجام شده تطابق قابل قبولی را نشان می‌دهند (اختلاف اعداد کمتر از ۱۰٪ است). لازم به ذکر است که اندکی اختلاف در نتایج می‌تواند به دلیل تفاوت نوع ناخالصی‌های موجود در اسید مورد استفاده در آزمون‌ها، ناخالصی‌های آب جهت رقیق‌سازی اسید، اختلاف دقت پتانسیواستات و دستگاه‌های اندازه‌گیری آزمایشگاهی و صنعتی و ... باشد که امری طبیعی است.

نتیجه‌گیری

از مجموع مطالعات و آزمون‌های آزمایشگاهی و عملی انجام شده، می‌توان نتایج زیر را به صورت خلاصه استنتاج نمود:

- (۱) در حفاظت آندی با کاهش سرعت پسیو شدن، دانسیته جریان بحرانی برای پسیو شدن کاهش یافته ولی دانسیته جریان پسیو تغییر محسوسی نمی‌کند.
- (۲) در حفاظت آندی با فرض ثابت بودن طول کاتد و افزایش قطر کاتد، ولتاژ کاری حداکثر و ولتاژ کاری بحرانی کاهش یافته ولی ولتاژ کاری پسیو تغییر چندانی نمی‌کند.
- (۳) بهینه‌سازی طراحی حفاظت آندی مخازن ذخیره‌سازی صنعتی اسید و در نتیجه بهینه‌سازی ظرفیت ولتاژ و جریان پتانسیواستات مورد نیاز، از طریق کاهش سرعت پسیو نمودن مخزن و انتخاب بهینه اندازه کاتد قابل انجام است به گونه‌ای که یک مخزن استوانه‌ای با قطر ۱۰۰ و ارتفاع ۱۰۰ سانتی‌متر حاوی اسید سولفوریک ۱۵٪ در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و

حالت سکون با استفاده از کاتد با قطر ۱ سانتی متر و طول ۳۰ سانتی متر با ولتاژ کاری بحرانی ۴٫۶۲ ولت، جریان بحرانی ۳۵٫۸۰ آمپر، ولتاژ کاری پسیو ۱٫۱۲ ولت و جریان پسیو ۰٫۴ آمپر به صورت آندی حفاظت می شود.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از کلیه همکاران واحد تحقیق و توسعه برق شرکت برنالکترونیک بخصوص آقایان مهندس علی حسین هاشمی و کامران مرتضوی که ما را در ساخت دستگاه پتانسیواستات و انجام آزمون ها یاری نمودند، سپاسگزاری می گردد.

مراجع

- [1] ASM Handbook, Vol. 13A, "Corrosion: fundamentals, testing and protection", ASM International Pub., 2003.
- [2] Pierre R. Roberge, "Handbook of corrosion engineering", McGraw-Hill Companies Pub., 2000.
- [3] Mars G. Fontana, "Corrosion engineering", 3rd Ed., McGraw-Hill Companies Pub., 1987.
- [4] Olen L. Riggs, Carl E. Locke, "Anodic protection; theory and practice in the prevention of corrosion", Plenum Pub., 1981.
- [5] IPS-E-TP-820 Standard, "Engineering standard for cathodic protection", 2010.
- [6] Z. A. Foroulis, "Design parameters and optimization of anodic protection systems", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 27, 1980, Pp. 5 – 13.
- [7] Z. A. Foroulis, "anodic protection-theoretical considerations", Corrosion Science, Vol. 5, 1965. Pp. 383 to 391.

Effect of Passivation Rate and Cathode Size on Optimizing the Anodic Protection Design of Sulfuric Acid Industrial Storage Tanks

Ali Amirabdollahian ¹, Mohsen Nasri ¹, Alireza Sohrabi Farid ¹, Mahdi Attarchi ¹

¹Borna Electronics Co.

*Email: amirabdollahian_ali@yahoo.com

Abstract:

The aim of this study was to investigate the effect of passivation rate and cathode size on optimizing the anodic protection design of sulfuric acid industrial storage tanks. For this purpose, anodic protection design was done for a cylindrical 304 stainless steel tank containing 15% sulfuric acid based on electrochemical data obtained from laboratory polarization tests. Also, to compare the practical results with the results of laboratory tests and theoretical calculations, a pilot tank was constructed and anodically protected. Tests and calculations showed that increasing passivation rate, the critical current density for passivation increased but the passive current density did not change much. Assuming that the cathode length is constant and the cathode diameter increases, the maximum operating voltage and critical operating voltage are reduced, but the passive operating voltage does not change significantly. Optimizing the voltage and current capacitance of the potentiostat required for anodic protection can be achieved by reducing the passivation rate of the tank and optimally selecting the cathode diameter. Practical results of anodic protection test showed that cylindrical tank with diameter of 100 cm and height of 100 cm using cathode with 1 cm diameter and 30 cm length with critical operating voltage of 4.62 volts, critical current of 35.80 amps, passive operating voltage 1.12 volts and passive current of 0.4 is anodically protected and has good agreement with laboratory test results and theoretical calculations.

Keywords:

Passivation Rate, Cathode Size, Anodic Protection Design, Storage Tanks, Sulfuric Acid.