



**Danesh Aria**

شرکت دانش آریا (سهامی خاص)

دفترچه آندهای DSA شرکت دانش آریا



**DANESH ARIA CO.**

**آندهای پایدار ابعادی (DSA) شرکت دانش آریا**  
**Dimensionally Stable Anodes (DSA)**

## دفترچه آیندهای پایدار ابعادی (DSA) شرکت دانش آریا

### چکیده

شرکت دانش آریا به عنوان یکی از برترین شرکتهای آند ساز داخلی با استعانت از خداوند متعال و استفاده از دانش فنی و مهندسی توانسته است برای اولین بار در ایران خط تولید انواع آیندهای تیتانیومی در اشکال مختلف با روکش اکسید فلزی مختلط (MMO) را راه اندازی نماید. این آیندها در اصطلاح صنعتی آیندهای پایدار ابعادی (DSA) نامیده می شوند و قابل رقابت با محصولات اروپایی (از نظر کیفیت و قیمت) هستند. لازم به ذکر است این دستاورد بزرگ برگ زرین دیگری در کارنامه تولیدکنندگان داخلی ایران و شرکت دانش آریا می باشد.

در همین راستا آزمایشگاه خوردگی شرکت دانش آریا دارای تجهیزات لازم برای انجام تست الکتروشیمیایی بر طبق استاندارد NACE-TM-0108 و مابقی تست ها مطابق طرح کنترل کیفی (QCP) بر روی این محصول، می باشد. امید است طی مذاکرات صورت گرفته با شرکتهای اصلی صنایع استخراج روی، مس، واحدهای کلرآلکالی، صنایع تصفیه آب و فاضلاب و صنایع آبکاری و دریافت تأییدیه های لازم برای این محصول جهت ورود به وندور لیست های اصلی شاهد حضور قدرتمند تولیدکنندگان داخلی در عرصه بازارهای داخلی و خارجی باشیم. مدیران مجموعه دانش آریا از تمامی مسئولان محترم شرکت های ذیربط دعوت می نماید تا مدارک لازم در خصوص آیندهای MMO ساخت شرکت دانش آریا را بررسی نموده و در صورت صلاحدید تست های لازم را بر روی این محصول انجام دهند.

## 1- مقدمه

آندهای اکسید فلزی مختلط دسته‌ای از آندهای غیرمصرفی هستند که در سال های اخیر کاربرد زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده اند. پایداری شیمیایی و در عین حال فعالیت کاتالیستی بالا از ویژگی های این آندها است. آندهای اکسید فلزی مختلط (Mixed Metal Oxide)، جدید ترین نوع آندها می باشند. این آندها بصورت پوشش اکسیدی بر روی زیرلایه فلزات انتقالی یا بصورت سرامیک بالک مورد استفاده قرار می گیرند. آندهای فلزات انتقالی دارای پوشش اکسیدی از اواخر دهه 1960 در تولید کلر و الکترولیز آب دریا و حفاظت کاتدی تانک های ذخیره آب و سازه های فولادی خاک شده مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه توسعه بسیار زیادی در کاربرد این آندها صورت گرفت و در حال حاضر این آندها به عنوان پیشرفته ترین نوع آندها در صنایع استخراج فلزات، کلرآلکالی، آب و فاضلاب، آبکاری، حفاظت کاتدی و... مورد استفاده قرار می گیرند.

## 2- معرفی آندهای MMO

آندهای اکسید فلزی مختلط برای استفاده در محیط های کلر دار شامل پوشش ترکیبی اکسید های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ،  $\text{IrO}_2$ ،  $\text{RuO}_2$  زینتر شده بر روی زیرلایه خالص  $\text{Ti}$  می باشند. این آندها بصورت ورق، توری و سیمی و... ساخته می شوند. آندهای اکسید فلزی ساخته شده با تکنولوژی (DSA) Dimensionally Stable Anode در تمام طول عمر مورد استفاده از لحاظ شکل، هندسه و ابعاد بدون تغییر باقی می مانند.

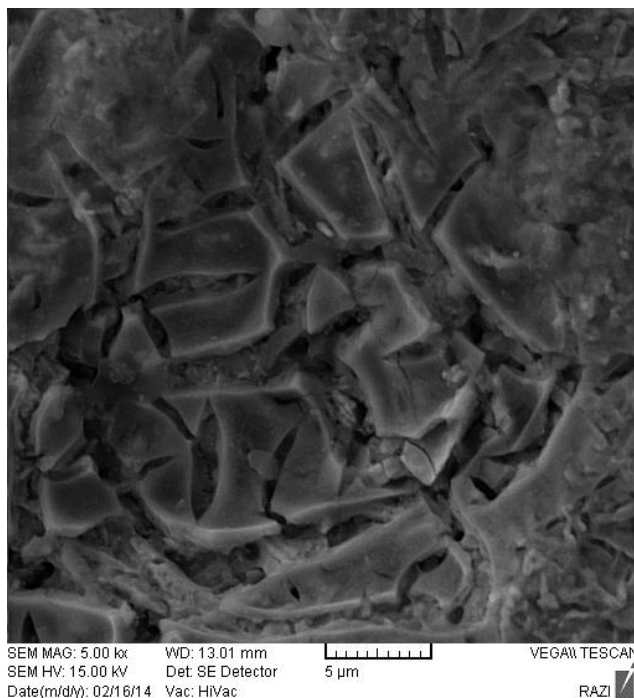
از اجزای اصلی تشکیل دهنده آندهای سرامیکی بالک اکسید های تیتانیوم می باشند که در بین آنها  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  و  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  اجزای اصلی هستند. این سرامیک های هادی در محیط های اسیدی و بازی قوی هم در برابر اکسیداسیون و هم در برابر احیا مقاوم هستند. برخی از ویژگیهای سرامیک های هادی در جدول زیر آمده است.

دفترچه آندهای DSA شرکت دانش آریا

ویژگیهای آندهای سرامیکی هادی

ویژگی	مقدار
مقاومت الکتریکی	(مقاومت با افزایش دانسیته کاهش می یابد). $1000-250 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
انبساط حرارتی	$5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
هدایت حرارتی	20-10 W/m.k
مدول شکست	100 MPa و بالاتر برخی انواع 24-34 MPa برای کاربردهای خاص
دمای ذوب	1400 °C
دانسیته	2/4-5/0 g/cm <sup>3</sup>
پایداری حرارتی	در هوا تا 350 °C در اتمسفر غیر اکسیدکننده تا 1350 °C
<b>اوور ولتاژ در 20 °C (mv)</b>	
<b>الکترولیت 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
اکسیژن دار	1712
بدون اکسیژن	784
<b>الکترولیت 1 M NaOH</b>	
اکسیژن دار	1674
بدون اکسیژن	624

ساختار آندهای MMO به علت فرآیند تولید خاص آن بصورت ترک دار می باشد:



در جدول زیر دانسیته جریان خروجی و طول عمر آندهای MMO در کاربرد حفاظت کاتدی ذکر شده است. به علت تدوین استانداردهای جامع در خصوص سیستم های حفاظت کاتدی دادههای مربوط به این سیستم در دسترس است اما در سیستم های استخراج فلزات یا تولید کلر و... به علت وجود شرایط محیطی مختلف طول عمر آنها باید در همان شرایط تست شده و تعیین گردد.

پوشش های MMO و جریان خروجی در سیستم های حفاظت کاتدی

الکترولیت	ماکزیمم جریان خروجی (A/m <sup>2</sup> )	طول عمر آند
پشت بند کربن دار	50	20 سال
کک نفتی کلسینه	100	20 سال
آب شیرین	100	20 سال
آب شور	300	20 سال
آب دریا	600	20 سال

توسعه آندهای MMO سبب افزایش پایداری، بازدهی جریان، و ولتاژ کاری الکترودهایی با ابعاد ثابت شده است. در حال حاضر آندهای MMO بطور کامل جایگزین آندهای تیتانیوم پلاتینیزه شده اند. نرخ مصرف آندهای تیتانیوم پلاتینیزه تقریباً 30-10 برابر آندهای MMO است.

## مزایا و معایب آندهای DSA

### مزایا

- ❖ دانسیته جریان خروجی بالاتر و عمر طولانی حتی در دانسیته جریان های بالا
- ❖ امکان استفاده مجدد (با پوشش دهی)
- ❖ از بین رفتن ناخالصی محصول (در صنایع استخراج فلزات)
- ❖ کاربرد آسان
- ❖ امکان تولید آندهایی با شکل های متفاوت
- ❖ قابلیت حمل آسان
- ❖ وزن پایین
- ❖ پایداری ابعادی
- ❖ قابلیت اطمینان بالاتر
- ❖ مقاومت به خوردگی بالا در اکثر محیط های صنعتی
- ❖ داشتن صرفه اقتصادی در درازمدت

### معایب

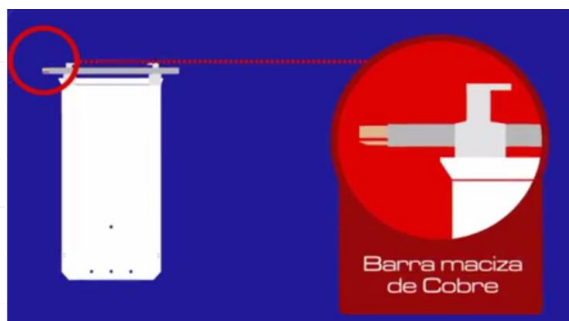
نیاز به سرمایه گذاری اولیه بالاتر (در بعضی شرایط)

## 3- انواع آندهای MMO

از مزیت های آندهای MMO همانطور که ذکر شد امکان تولید با اشکال مختلف است. از جمله اشکال متداول آندهای MMO می توان به آندهای صفحه ای، لوله ای، سیمی، نواری، توری و... اشاره کرد. شکل و ابعاد این نوع آندها در حین استفاده بدون تغییر می ماند از این رو به آنها آندهای DSA (Dimensionally Stable Anodes) هم گفته می شود. همچنین امکان افزایش طول عمر آند با افزودن ضخامت لایه اکسید فلزی وجود دارد.

در ادامه برخی از آندهای متداول در صنایع مختلف آورده شده است.

### آندهای MMO صفحه ای





## آندهای MMO توری



## آندهای MMO لوله ای



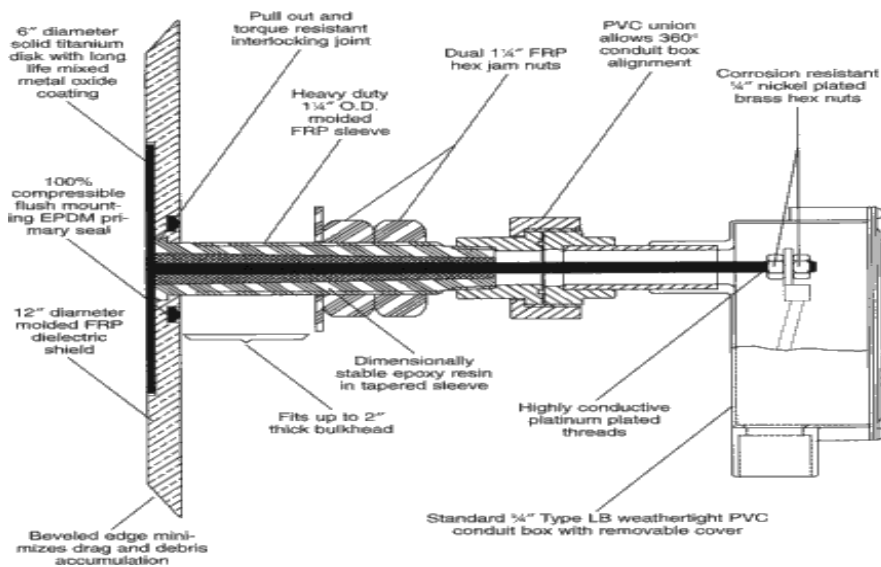
### آندهای MMO سیمی شکل



### آندهای MMO ریبونی



## آندهای MMO دیسکی شکل



### 4- کاربرد آندهای MMO

بیشترین کاربرد آندهای MMO در صنایع زیر می باشد:

- ✓ پتروشیمی
- ✓ آبکاری
- ✓ هیدرومتالورژی
- ✓ نظامی
- ✓ حفاظت کاتدی و ...

این آندها برحسب نوع کاربرد به سه دسته اصلی تقسیم بندی می شوند:

### آندهای MMO مورد استفاده جهت آزادسازی کلر

این آندها به منظور تولید گاز کلر ( $Cl_2$ ) از محلول های حاوی یون کلر براساس واکنش الکتروشیمیایی زیر بکار می روند:

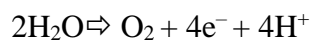


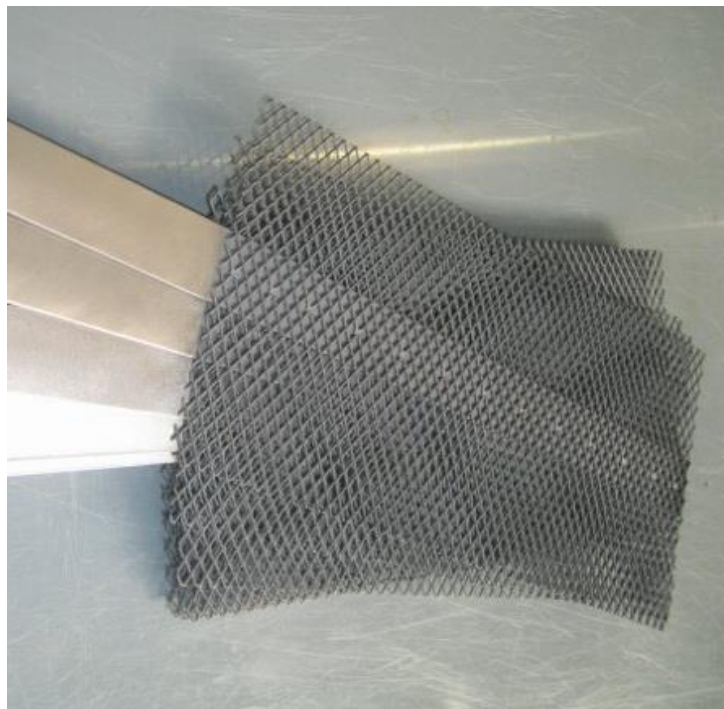


نمونه‌ای از آیندهای MMO آزادکننده گاز کلر

### آندهای MMO مورد استفاده جهت آزادسازی اکسیژن

این آندها به منظور تولید گاز اکسیژن ( $O_2$ ) از محلول‌های اسیدی حاوی نیترات‌ها و سولفات‌ها براساس واکنش الکتروشیمیایی زیر بکار می‌روند:





نمونه‌ای از آیندهای MMO آزادکننده گاز اکسیژن

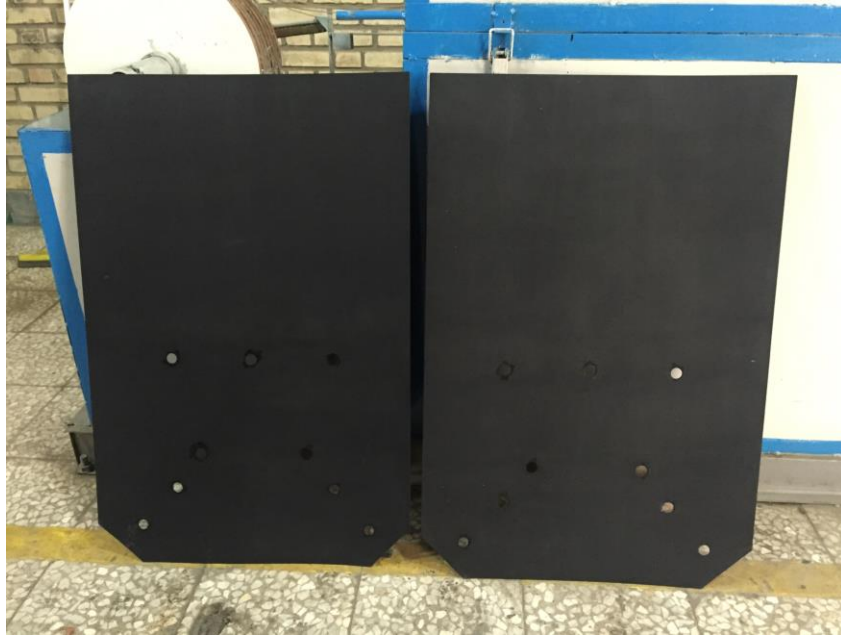
در این حالت واکنش آندها منجر به آزادسازی اکسیژن همزمان با الکترولیز محلول بر پایه اسید سولفوریک یا سولفات‌ها می‌شود. در حالتی که کلر نیز حضور داشته باشد، تولید همزمان کلر + اکسیژن می‌تواند صورت گیرد.

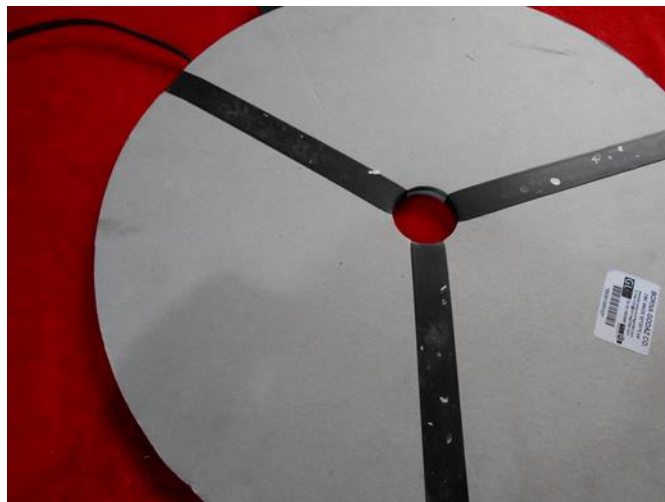
### **آندهای MMO مورد استفاده جهت حفاظت کاتدی**

این آندها در سیستم‌های حفاظت کاتدی تزریق جریان به منظور مقابله با خوردگی سازه‌های پایه فلزی بکار می‌روند. بیشترین کاربرد این آندها در تعمیر و نگهداری پل‌ها، سازه‌های دریایی، سکوه‌های دریایی، کف مخازن ذخیره سازی، خطوط لوله مدفون در خاک یا غوطه‌ور در آب و سازه‌های بتونی می‌باشد.

دفترچه آیندهای DSA شرکت دانش آریا

نمونه هایی از تولیدات شرکت دانش آریا



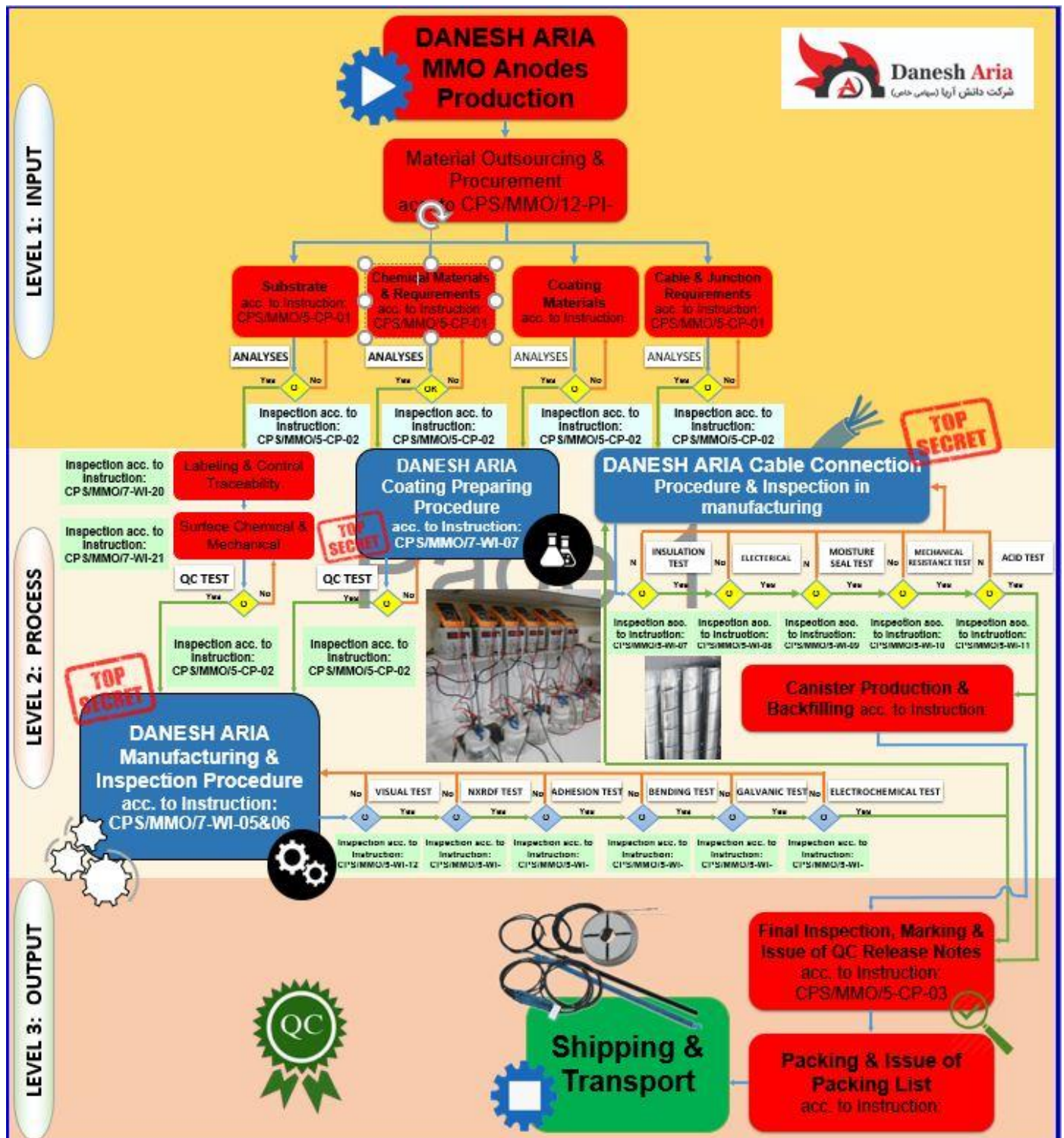


## 6- استانداردها

- 1) IGS-M-TP-22(0), Mixed Metal Oxide (MMO) Coated Titanium Anode, 2010
- 2) NACE TM0108, Testing of Catalyzed Titanium Anodes for Use in Soils or Natural Waters, 2012
- 3) ASTM B 348, Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets
- 4) ASTM B265, Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate
- 5) ASTM B338, Seamless and Welded Titanium and Titanium Alloy Tubes for Condensers and Heat Exchangers
- 6) ASTM B 539 "Standard Test Method for Measuring Resistance of Electrical Connections (Static Contacts)
- 7) ASTM D 3032 "Standard Test Method for Hookup Wire Insulation"
- 8) ASTM D 3359 "Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test"
- 9) ISO 334 "Solid Mineral Fuels – Determination of Total Sulfur – ESCHKA Method"
- 10) ISO 351 "Solid Mineral Fuels – Determination of Total Sulfur – High Temperature Combustion Method"
- 11) ISO 562 "Hard Coal and Coke – Determination of Volatile Matter"
- 12) ISO 567 "Coke – Determination of Bulk Density in a Small Container"

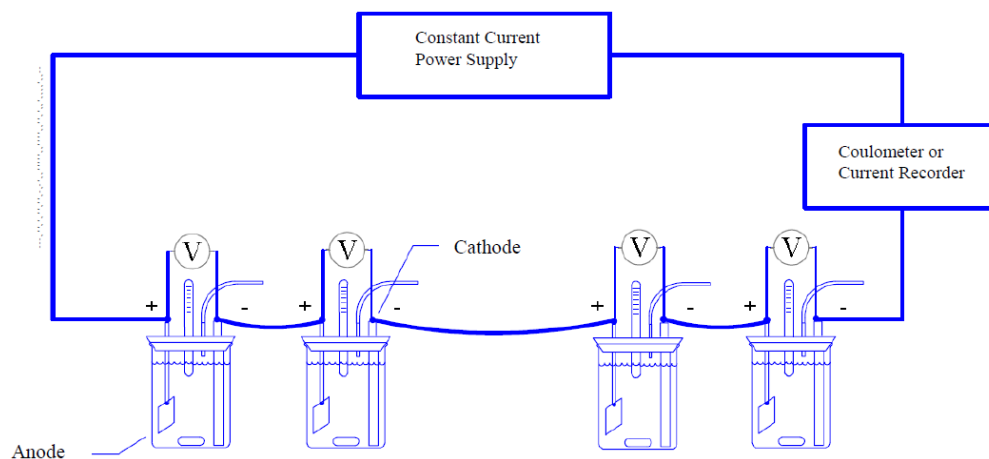
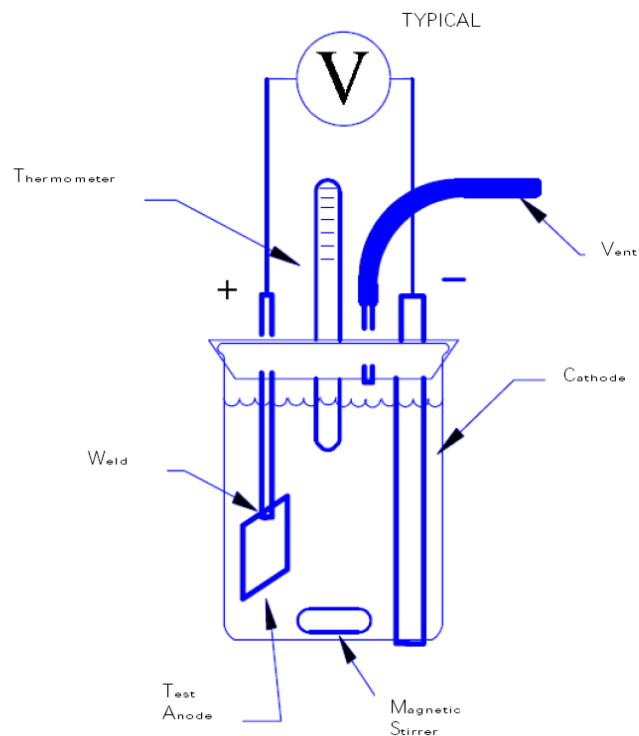
- 13) ISO 609 "Solid Mineral Fuels – Determination of Carbon and Hydrogen – High Temperature Combustion Method"
- 14) ISO 625 "Solid Mineral Fuels – Determination of Carbon and Hydrogen – LIEBIG Method"
- 15) ISO 687 "Solid Mineral Fuels – Determination of Moisture in the General Analysis Test Sample"
- 16) ISO 1013 "Coke – Determination of Bulk Density in a Large Container"
- 17) ISO 1171 "Solid Mineral Fuels – Determination of Ash Content"
- 18) ISO 2325 "Coke – Size Analysis (Nominal Top Size 20 mm or Less)"
- 19) NACE SP0572 "Standard Practice for Design, Installation, Operation, and Maintenance of Impressed Current Deep Anode Beds"





## 7- آزمون و کنترل کیفیت

شرکت دانش آریا با تجهیز آزمایشگاه خوردگی در محل کارخانه خود، کوشیده است آندهایی با کیفیت تضمین شده ارائه نماید. این آزمایشگاه قابلیت انجام همزمان دهها آزمون الکتروشیمیایی آندهای MMO براساس استاندارد NACE TM0108 که مهمترین آزمون جهت ارزیابی میزان دانسیته جریان خروجی و طول عمر آنها است را دارا می‌باشد. در این آزمون دانسیته بار کل (بر حسب آمپر.ساعت/ متر مربع) از طریق ضرب دانسیته جریان ( $A/m^2$ ) در طول عمر آند (ساعت) محاسبه می‌شود. برای دانسیته بار تسریع شده، دانسیته جریان آزمون در مدت زمان آزمون ضرب می‌شود. مثلاً برای یک آند MMO که دارای دانسیته جریان خروجی  $100 A/m^2$  بوده و عمر طراحی آن نیز 20 سال است، مقدار دانسته بار کل 17520000 آمپر.ساعت/ متر مربع خواهد بود پس اگر این آزمون با توجه به سطحی از نمونه که در معرض محلول قرار می‌گیرد در دانسیته جریان  $10000 A/m^2$  انجام شود، مدت زمان آزمون حدود 1752 ساعت (73 روز) خواهد بود.



شمایی از سلول‌های آزمون به صورت سری شده

در این آزمون از تیتانیوم، پلاتین، نیوبیم یا زیرکونیم به عنوان کاتد استفاده می‌شود. محلول آزمون  $H_2SO_4$  یک مولار،  $Na_2SO_4$  یک مولار یا تلفیقی از این دو محلول می‌تواند باشد و دمای آن باید در  $5 \pm 30$  درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شود.

تخریب آند از پایش پتانسیل سلول آزمون مشخص می‌شود. یعنی پس از سه ساعت که پتانسیل سل پایدار می‌شود، پتانسیل اولیه ثبت گردیده و مداوم پایش می‌شود تا زمانی که این پتانسیل افزایشی بیش از 1/5 ولت داشته باشد. این پتانسیل به عنوان پتانسیل ثانویه ثبت شده و مدت زمان آزمون نیز محاسبه می‌شود. با داشتن دانسیته جریان آزمون و مدت زمان سپری شده، می‌توان میزان دانسیته جریان خروجی آند براساس عمر طراحی را بدست آورد.



شمایی از سلول‌های آزمون الکتروشیمیایی آند MMO

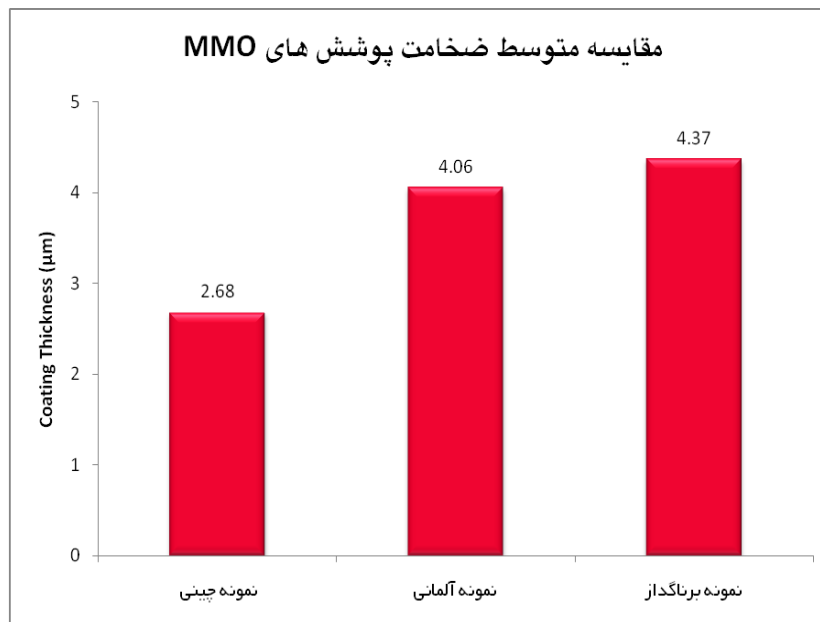
سایر آزمون‌ها از جمله آزمون چسبندگی پوشش به فلز پایه براساس استاندارد ASTM D3359 در این آزمایشگاه انجام می‌شود. تعیین ضخامت پوشش، ساختار میکروسکوپی و آنالیز فازی آن نیز مطابق با طرح کنترل کیفی به صورت دوره‌ای در آزمایشگاه‌های معتبر داخلی و خارجی صورت می‌گیرد. به منظور ثبت دقیق پتانسیل و زمان دقیق تخریب آند، یک سیستم نرم‌افزاری توسط واحد تحقیق و توسعه شرکت دانش آریا تهیه شده که در هر ثانیه پتانسیل آند و زمان را ثبت می‌کند که نه تنها نمودار پتانسیل نسبت به زمان را به ما می‌دهد بلکه زمان دقیق تخریب و پتانسیل دقیق سلول، از آن قابل استخراج است.

طرح کنترل کیفیت (Quality Control Plan) آندهای MMO

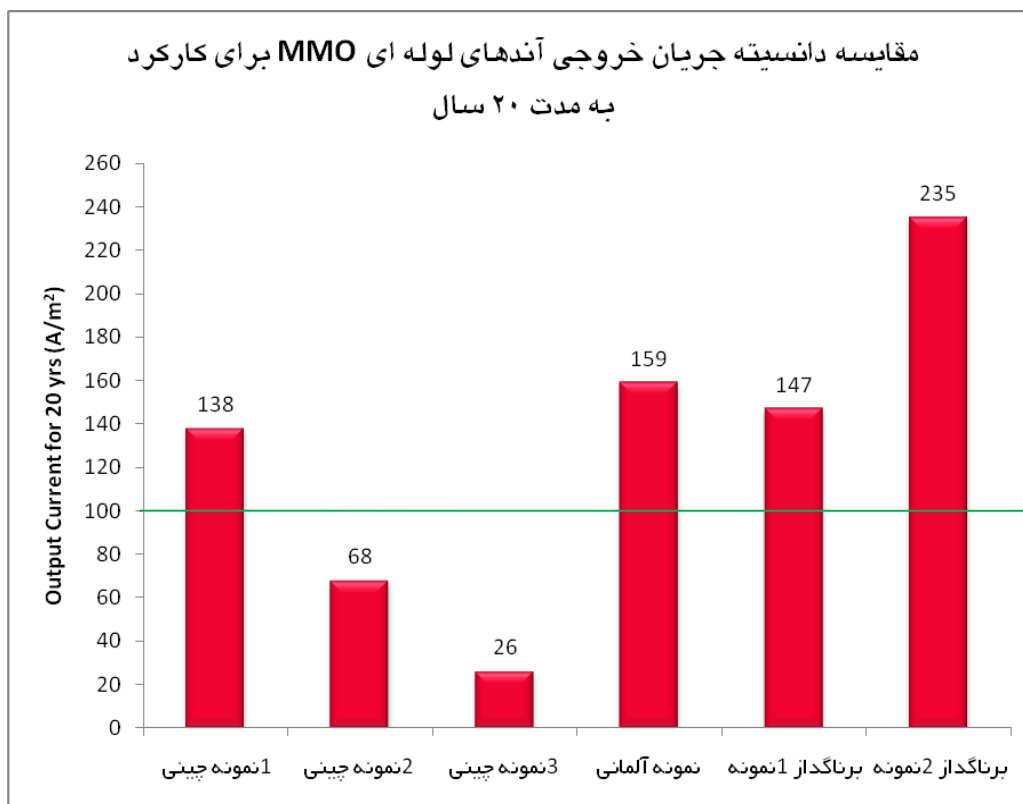
	Test Item	REF. Standard	Procedure	Requirements
1	<b>Mechanical properties of Base metal (Unalloyed Titanium)</b>	ASTM B265, B348, B338	Test Method for Tension Testing of Metallic Materials	Table 1. ASTM B265 Table 3. ASTM B348 and ASTM B338 (Grade 1 or Grade 2)
2	<b>Chemical composition of base metal</b>	ASTM B265, B348, B338	Chemical analysis	Table 2.and Table 3. ASTM B265. (Grade 1 or Grade 2)
3	<b>Coating type</b>		X-ray diffraction test of anode coating	Iridium, Tantalum, Ruthenium and Titanium Oxides
4	<b>Coating Adhesion</b>	ASTM D3359	applying and removing pressure-sensitive tape over cuts made in the film	Visual assessment of coating removed from the specimen
5	<b>Overall thickness of coating</b>	ASTM B487	Microscopical examination of cross sections	Minimum 1 $\mu\text{m}$
6	<b>Lifetime</b>	NACE TM0108	The anode shall survive the accelerated total charge density that is equivalent to the total charge density for the anode design service requirements	According to Purchasing Data
7	<b>Current Output</b>	ASTM G5	Potentiostatic polarization measurement	
8	<b>Galvanic Potential</b>	ASTM G71	Potential measurement versus standard reference electrode or standard MMO Anode	[Less than 500 mV]

8- مقایسه محصول دانش آریا با برندهای معتبر خارجی

مقایسه ضخامت متوسط پوشش های MMO



مقایسه دانسیته جریان خروجی قابل حصول برای کارکرد 20 سال (مطابق با استاندارد NACE TM0108)



دانسیتة جریان خروجی آند مهم ترین پارامتری است که برای مقایسه آیندهای MMO استفاده می شود. روش تست براساس استاندارد NACE TM0108 می باشد. با استفاده از این تست جریان خروجی آند برای مدت زمان های مختلف بدست می آید. همانطور که در نمودار مشاهده می شود جریان خروجی آند شماره 1 دانش آریا بالاتر از نمونه های چینی و در حد نمونه آلمانی است. شایان ذکر است که ضخامت این نمونه نیز مشابه نمونه آلمانی بوده است. در ضمن نمونه شماره 2 با افزایش ضخامت و تغییر ترکیب جهت کاربردهای خاص طراحی شده و دانسیته جریان خروجی آن نیز بالاتر از تمامی نمونه ها بوده است.

### – معرفی امکانات آزمایشگاه

دستگاه ها و تجهیزات موجود در آزمایشگاه خوردگی شرکت دانش آریا عبارتند از:

1 - دستگاه کوانتومتر



2 – میکروسکوپ با بزرگنمایی 100 تا 1000 برابر



3 - منبع تغذیه DC



4 - آون با محدوده دمایی 0 - 250 درجه سانتیگراد

5 - کوره برقی عملیات حرارتی با محدوده دمایی 0 - 800 درجه سانتیگراد



دفترچه آندهای DSA شرکت دانش آریا



6 - کوره برقی ذوب با محدوده دمایی 0 - 1200 درجه سانتیگراد

7 - pH متر



8 - هیتر مگنت

9 - انواع الکترودهای مرجع (کالومل، Ag/AgCl، Cu/CuSo<sub>4</sub> و Zn)

10 - مولتی متر دیجیتال

11 - ترمومتر جیوه ای محیطی و محلولی

12 - ترمومتر و رطوبت سنج دیجیتال

13 - ترمومتر مادون قرمز

14 - ترازو با دقت 0/1 و 0/0001 گرم



15 - الک آزمایشگاهی با مش های مختلف

16 - ضخامت سنج رنگ و پوشش

17 - کراس کاتر

18 - سل های الکتروشیمیایی

19 - متر، خط کش، کولیس ورنیه و ریز سنج

20 - تجهیزات شیشه ای آزمایشگاهی (بشر، ارلن، استوانه مدرج، پیپت، لوله آزمایش و ...)

21 - انواع نمک ها، اسیدها و دیگر مواد مصرفی



### 10- معرفی امکانات خط تولید

دستگاه ها و تجهیزات موجود در خط تولید MMO شرکت دانش آریا عبارتند از:

- 1- اتاق آماده سازی زیرلایه
- 2- تجهیزات مربوط به اعمال پوشش بر سطح زیرلایه
- 3- کوره ناپیوسته جهت تولید انواع اشکال آندهای DSA
- 4- کوره ناپیوسته جهت تولید آندهای نواری و سیمی