

# بررسی پارامترهای فرایندی موثر بر تولید سدیم کلرات در سل DSA با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

نظام‌الدین اشرفی‌زاده\*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای جداسازی

فریدون محمدی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی تهران ۱۱۵-۱۴۹۶۵

حسن بخشنده

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای جداسازی

**چکیده:** سدیم کلرات یکی از مواد شیمیایی است که به وسیله‌ی فرایند برق‌کافت تولید می‌شود و دارای کاربردهای زیادی در صنایع شیمیایی است. نوع طراحی سل برق‌کافت و جنس و ساختار الکترودها از مهم‌ترین عامل‌های تاثیرگذار بر میزان مصرف انرژی الکتریکی و در نتیجه اقتصادی بودن فرایند تولید محسوب می‌شوند. در این پژوهش، اثر پارامترهای فرایندی چگالی جریان، دما، و گذشت زمان بر اختلاف پتانسیل سل و نیز بر میزان تولید سدیم کلرات در یک سل آزمایشگاهی، از نوع سل‌های صافی پرسی با آندهای دارای ابعاد هندسی پایدار، (Dimensionally Stable Anodes) مورد پژوهش تجربی قرار گرفت. خوراک محلول شامل ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محلول نمک طعام با غلظت اولیه ۳۰۰ گرم بر لیتر و آند مصرفی از نوع DSA با سطح مقطع ۱۰ سانتی‌متر مربع مورد استفاده قرار گرفت. از روش تاگوچی برای طراحی سیستم آزمایش‌ها استفاده شد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که در شرایط عملیاتی دمای سل ۸۵ درجه سانتی‌گراد،  $pH = 6.8-7$ ، شدت جریان  $A$  و طی مدت زمان  $2.5 h$  می‌توان به میزان تولید  $123.86$  گرم  $ClO_2^-$  و میزان مصرف انرژی  $7221.84$  kWhr/ton  $ClO_2^-$  دست یافت. همچنین ولتاژ سل  $3.3$  ولت بود که در زمان  $2.5 h$  در حدود  $0.2$  تا  $0.3$  ولت افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** سدیم کلرات، برق‌کافت، سل DSA، تاگوچی، پارامترهای فرایندی.

**KEY WORDS:** Sodium chlorate, Electrolysis, DSA cell, Taguchi, Process parameters.

## مقدمه

۳۰ سال است که در فرایند تولید سدیم کلرات جایگزین آندهای قدیمی گرافیتی شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. آندهای DSA به طور عمومی از جنس تیتانیوم با پوشش ترکیبی از

واکنش تولید سدیم کلرات با استفاده از سل‌های برق‌کافت دارای آندهای DSA از روش‌های متداول تولید این ماده در سال‌های اخیر بوده است. آندهای دارای ابعاد هندسی پایدار حدود

\*E-mail: ashrafi@iust.ac.ir

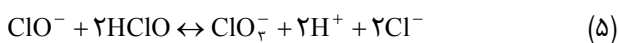
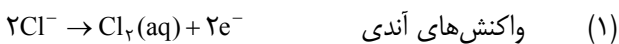
\*عهده دار مکاتبات

به‌کارگیری چگالی جریان در گستره‌ی  $۶-۱/۵ \text{ kA/m}^2$  برای آندهای DSA گزارش شده است [۳، ۵ و ۶].

روش تاگوچی از سال ۱۹۸۰ میلادی به‌عنوان یک روش کنترل کیفیت به منظور بهینه‌سازی فرایند طراحی آزمایش‌های مهندسی به کار گرفته شده است. روش تاگوچی قوانینی را ارائه کرده که طراحی آزمایش‌ها را ساده تر کرده و به آن شکل استاندارد بخشیده است. روش تاگوچی ابزاری کلیدی برای طراحی پارامترها و آزمایش‌های طراحی شده به کمک روش‌های آماری است. این آزمایش‌ها به‌وسیله‌ی مجموعه‌ای از آرایه‌های متعامد طرح‌ریزی و به صورت موازی انجام می‌شوند [۸]. در این پژوهش، برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه تولید سدیم کلرات و بررسی میزان تأثیر هریک از متغیرهای فرایندی بر میزان کلرات تولیدی و همچنین تخمین عملکرد فرایند در شرایط بهینه، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شده است.

### واکنش‌های سل سدیم کلرات

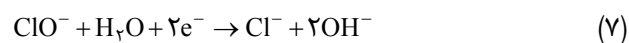
واکنش‌های کلی تولید سدیم کلرات عبارت‌اند از [۴، ۶ و ۸]:



که واکنش (۱) واکنش اکسایش آندی و واکنش (۲) واکنش کاهش کاتدی است. کلر آزاد در آند، و هیدروژن و یون‌های هیدروکسیل در کاتد تشکیل می‌شوند. متعاقب آن گاز کلر مطابق واکنش (۳) با آب واکنش داده و تشکیل هیپوکلرو اسید و کلریدریک اسید می‌دهد. به لحاظ نزدیکی الکترودها و موجود نبودن دیافراگم، گاز کلر به درون محلول نفوذ کرده و با یون‌های هیدروکسیل واکنش داده و تشکیل اسید هیپوکلرو و یون کلر می‌دهد:



واکنش (۶) باعث می‌شود که محلول پیرامون آند به شدت اسیدی شود.



اکسید روتنیم هستند. با به‌کارگیری پوشش مذکور عمر مفیدی حدود ۷ تا ۱۰ سال برای این‌گونه آندها حاصل شده است. ناخالصی‌های موجود در الکترولیت از جمله یون‌های  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  از موادی گزارش شده‌اند که عمر پوشش آندها را به شدت کاهش می‌دهند [۲]. در ضمن برای ایجاد هیدرودینامیک و اغتشاش مناسب در سطح الکترودها، هر دو نوع کاتد و آند با انواع سوراخ‌کاری و یا صفحات مشبک کشیده شده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳]. اگرچه این الکترودها در صنایع کلرآلکالی به‌خوبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما مطالعات محدودی روی عملکرد این نوع از الکترودها تحت شرایط عملیاتی خاص مورد استفاده در فرایند تولید سدیم کلرات انجام شده است [۲].

در فرایند تولید سدیم کلرات از سدیم دی کرومات به عنوان ماده افزودنی در محلول آب نمک (خوراک) استفاده می‌شود [۱، ۴ و ۵]. میزان سدیم دی کرومات اضافه شده به محلول آب نمک به طور معمول در گستره  $۳-۸ \text{ g/L}$  است [۲].

برای به حداکثر رساندن بازده جریان سل و ایمنی واحد، لازم است تا pH محلول در محدوده به نسبت بسته ای که در گستره ۶ تا ۷ است کنترل شد. لازم به توضیح است که در محدوده پایین pH، تصاعد گاز اکسیژن کم شده و تصاعد گاز کلر افزایش می‌یابد. از طرفی در اثر برق کافت کلر pH محلول الکترولیت به طور چشم‌گیری افزایش یافته و به سمت قلیایی شدن سوق می‌یابد. برای جلوگیری از این تغییر نامطلوب می‌بایست مقادیر اسید به طور یکنواخت و حساب شده به محلول اضافه شد [۳]. بهترین گستره pH که در فرایند تولید سدیم کلرات مورد استفاده قرار می‌گیرد بین ۶ الی ۷ است [۲، ۵ و ۶].

دمای سل برق کافت نیز اثر مهم و متفاوتی را بر بازده جریان از خود نشان می‌دهد. بدیهی است تسریع واکنش تولید کلرات باعث افزایش بازده جریان شده درحالی که تسهیل و تسریع واکنش‌های جانبی باعث کاهش بازده جریان می‌شود. گستره‌ی تغییرهای دمایی در فرایند تولید سدیم کلرات گستره‌ی  $۹۰-۶۰ \text{ }^\circ\text{C}$  گزارش شده است [۵ و ۷].

یکی از ملاحظات بسیار اساسی در طراحی واحدهای تولید سدیم کلرات تعیین مقدار بهینه چگالی جریان با توجه به شرایط اقتصادی حاکم می‌باشد. متغیر چگالی جریان شاید مهم‌ترین پارامتر در طراحی و عملیات سل برق کافت محسوب شود. این پارامتر مهم، تأثیر مستقیم و بسیار تعیین کننده ای بر ولتاژ سل و انرژی مصرفی واحد دارد [۳]. در فرایند تولید سدیم کلرات

با توجه به رابطه (۱۲) معلوم می‌شود که درصد تولید اکسیژن در داخل محلول الکترولیت اثر مستقیم بر بازده جریان سل خواهد داشت. برای جلوگیری از وقوع واکنش تولید اکسیژن (۱۱)، pH محلول الکترولیت را با استفاده از کلریدریک اسید در حوالی خنثی نگه‌داری می‌کنند [۹ و ۱۰].

هدف از این پژوهش، مطالعه اثر پارامترهای مهم فرایندی همچون چگالی جریان، دمای سل، pH الکترولیت و دبی الکترولیت در گردش، بر میزان تولید کلرات و اختلاف پتانسیل سل برق‌کافت است.

### روش آزمایش

#### مواد و دستگاه‌ها

محلول نمک طعام (شرکت Merck) با غلظت ۳۰۰ g/L حاوی ماده افزودنی سدیم دی کرومات با غلظت ۳ g/L به عنوان خوراک مورد استفاده قرار گرفت. محلول خوراک به‌وسیله‌ی آب مقطر تولیدی در آزمایشگاه تهیه شد و حجم آن ۱۰۰۰ mL تعیین گردید. برای اندازه‌گیری غلظت کلرات از روش تیتراسیون یدومتری استفاده شد. برای تنظیم دما، ظرف واکنش بر روی هیتر قرار گرفت و برای جلوگیری از خروج بخار آب از ظرف واکنش، از یک مبرد که روی یکی از دهانه‌های ظرف واکنش تعبیه شده بود استفاده شد. برای تنظیم pH از کلریدریک اسید ۳۷ درصد وزنی و محلول سود ۳۲ درصد وزنی استفاده شد. هنگام شروع هر آزمایش، در ابتدا pH و دمای محلول الکترولیت مطابق مقدارهای مطلوب تنظیم می‌شد و سپس عملیات برق‌کافت شروع به کار می‌کرد. در طول انجام آزمایش، تغییرهای pH به سمت قلیایی شدن بود و تفاوت دمای سل نسبت به دمای مورد نظر در محدوده ۱ °C ± کنترل می‌شد.

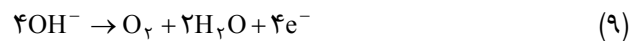
ساختار سیستم برق‌کافت تولید کلرات در Set up مورد استفاده، ترکیبی از ساختار دو سیستم دو ظرفی<sup>(۱)</sup> و چهار ظرفی<sup>(۲)</sup> بود [۳، ۱۱ و ۱۲]. تصویر شماتیک سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده همان‌طور که از شکل نیز نمایان است از چند قسمت تشکیل شده است. مهم‌ترین بخش این دستگاه سل آن است که از نوع صافی پرس با آند DSA و کاتد پلاتینی می‌باشد. فاصله صفحه‌های آند و کاتد از یکدیگر قابل تنظیم بوده که در این تحقیق فاصله ۳ mm انتخاب شد.

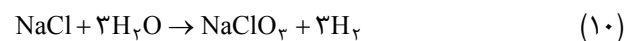
واکنش (۷) واکنش احیای یون هیپو کلریت در کاتد است. این واکنش در صورتی رخ می‌دهد که زمان ماند کافی برای تبدیل  $\text{ClO}^-$  به  $\text{ClO}_2^-$  در اختیار نباشد که در این صورت وجود یون‌های  $\text{ClO}^-$  در داخل سل باعث می‌شود تا بخشی از  $\text{ClO}^-$  مطابق واکنش (۷) کاهش یابد و تولید  $\text{Cl}^-$  و یون‌های هیدروکسیل کند. از طرفی با افزایش غلظت  $\text{ClO}^-$  در داخل سل، واکنش زیر نیز به وقوع خواهد پیوست:



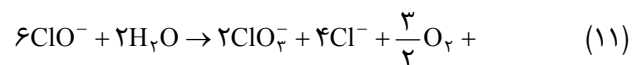
به همین علت برای جلوگیری از وقوع واکنش‌های (۷) و (۸) باید زمان ماند به‌گونه‌ای باشد تا غلظت یون  $\text{ClO}^-$  حین برگشت الکترولیت به داخل سل به صفر نزدیک شود. همچنین برای ممانعت از کاهش یون  $\text{ClO}^-$  در کاتد (واکنش (۷))، مقداری دی سدیم کرومات به محلول الکترولیت اضافه می‌کنند. واکنش دیگری که در اطراف آند رخ می‌دهد اکسایش یون‌های هیدروکسیل است:



برای جلوگیری از اکسایش یون‌های هیدروکسیل نیز لازم است مراقبت کرد تا غلظت کلرور سدیم از یک حد معینی (حدود ۱۰۰ g/L) پایین‌تر نیاید. واکنش زیر واکنش اصلی تهیه سدیم کلرات است:



در مقایسه با این واکنش، واکنش رقیب دیگری نیز وجود دارد که انجام آن تولید ناخواسته مقدارهای اکسیژن کرده و منجر به کاهش بازده سل تولید کلرات می‌شود:



واکنش (۱۱) نسبت به واکنش (۱۰)، ۱/۵ برابر بیشتر انرژی مصرف می‌کند و لذا بازده جریان سل را پایین خواهد آورد. از طرفی بازده جریان سل ارتباط مستقیمی با میزان کلر و اکسیژن تولید شده در داخل سل دارد که با رابطه زیر محاسبه می‌شود [۶]:

$$\text{Ra} = 100 \times \frac{100 - 3\% \text{O}_2 - 2\% \text{Cl}_2}{100 - \% \text{O}_2 - \% \text{Cl}_2} \quad (12)$$

(۱) Krebs

(۲) Chemetics

در رابطه (۱۳)  $P$  انرژی مصرفی برحسب  $(\text{kWhr/ton ClO}_2^-)$  و  $V$  اختلاف پتانسیل دو سر سل برحسب ولت می باشد. برای محاسبه بازده جریان نیز از رابطه زیر استفاده شد [۵]:

$$Ra = 100 \times \frac{26.8 N \cdot V}{I \cdot t} \quad (14)$$

در رابطه‌ی بالا  $I$  جریان اعمال شده برحسب آمپر  $(A)$ ،  $t$  مدت زمان طی شده از شروع آزمایش برحسب ساعت  $(h)$ ،  $N$  نرمالیت الکترولیت برحسب  $(\text{equi./L})$  و  $V$  حجم الکترولیت برحسب لیتر است.

### روش طراحی انجام آزمایش‌ها به روش تاگوچی

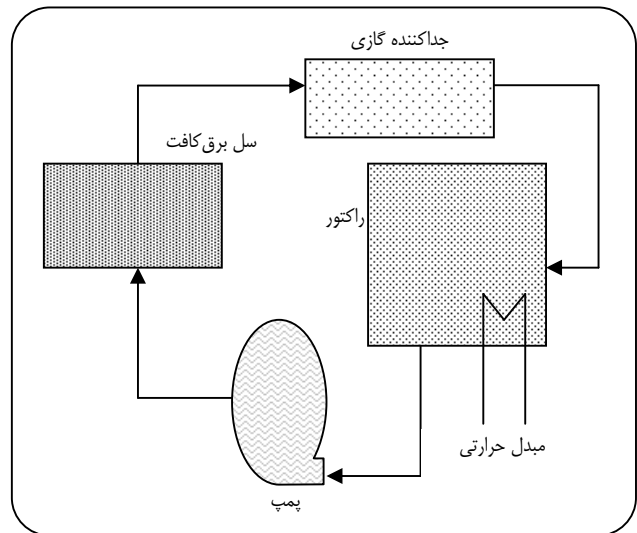
ابزاری که روش تاگوچی برای تحلیل نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌ها از آن استفاده می‌کند روش تحلیل نسبت SN است. نسبت SN نسبت عامل‌های سیگنال (عامل‌های ثابت عملیاتی) به عامل‌های اغتشاش که غیرقابل کنترل هستند می‌باشد. هدف از آنالیز SN تعیین بهترین اجرای آزمایش‌ها یا بهترین ترکیب بندی سطوح عوامل متفاوت برای دستیابی به پاسخ بهینه است. پارامتر SN با حداقل‌سازی تابع زیان به‌دست آمده و به صورت رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$SN = -10 \log MSD \quad (15)$$

که در آن MSD میانگین مربع انحرافات است.

روش تاگوچی از ابزار قدرتمند دیگری به نام آنالیز واریانس (ANOVA) نیز برای تحلیل نتیجه‌ها استفاده می‌کند. در واقع دو روش SN و ANOVA برای تجزیه و تحلیل آرایه‌های متعامد به کار برده می‌شوند. تحلیل ANOVA بعد از انجام تحلیل SN به منظور تعیین واریانس خطا و اهمیت نسبی هر یک از عامل‌ها انجام می‌شود. نتیجه‌های تحلیل ANOVA به طور معمول به صورت جدولی شامل مجموع مربعات هر عامل و خطا، درجه آزادی هر عامل و خطا، میانگین مربعات (واریانس) هر عامل و خطا، پارامتر معنی داری پاسخ برای هر عامل  $(F)$  و سهم هر عامل در پاسخ  $(P)$  آرایه می‌شود.

در جدول ۱ سطوح پارامترهای بررسی شده در روش طراحی آزمایش تاگوچی نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر شماتیک ساختار دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها.

سطح موثر آند که الکترولیت با آن در تماس بود  $10 \text{ cm}^2$  و حجم سل نیز حدود  $3/5 \text{ mL}$  بود که با توجه به ثابت بودن فاصله صفحه‌های آند و کاتد از یکدیگر، این حجم نیز ثابت بود. راکتور مورد استفاده دارای ۵ مجرای عبور مواد به شرح ذیل است:

- ۱- مجرای الکترولیت خروجی از سل
- ۲- مجرای ورودی الکترولیت در گردش
- ۳- مجرای خروجی الکترولیت از راکتور و ورود آن به سل
- ۴- مجرای مربوط به تعبیه مبرد، برای جلوگیری از خروج بخار آب از راکتور
- ۵- مجرای ورود و خروج ترمومتر و پروب pH متر حین انجام آزمایش

تنظیم دبی محلول الکترولیت ورودی به سل به وسیله‌ی فلومتر<sup>(۱)</sup> انجام شد. ظرف جداکننده گاز<sup>(۲)</sup> نیز برای جداسازی گازهای تولیدی سل حین انجام آزمایش، در نظر گرفته شد. در صورتی که دستگاه ارسات<sup>(۳)</sup> به سیستم متصل باشد، می‌توان گازهای متصاعده از سل را جدا نموده و آنها را آنالیز کرد که در این پژوهش از آن استفاده نشد. مصرف انرژی بر حسب kWh به ازای هر تن کلرات تولیدی از رابطه زیر محاسبه شد [۶]:

$$P = 100 \times \frac{1510 \cdot V}{Ra} \quad (13)$$

(۱) Flow meter

(۲) Degassifier

(۳) Orsat

جدول ۲- داده‌های میزان کلرات تولیدی با آند DSA و گرافیتی در شرایط عملیاتی متفاوت.

آند DSA		آند گرافیتی	
I= ۰,۵ A, t=۲,۵ h, pH=۶,۸		I= ۰,۵ A, t=۲,۵ h, pH=۶,۸	
T (°C)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g)	T (°C)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g)
۲۷	۷۳,۶۷	۲۷	۲۲,۹۳
۴۰	۷۷,۸۳	۴۰	۲۴,۱۶۲
۷۰	۸۳,۹۸	۴۵	۲۳,۷۲
۸۵	۹۱,۲۸	۵۰	۲۳,۳۶
T= ۴۰ °C, t=۲,۵ h, pH=۶,۸		T= ۴۰ °C, t=۲,۵ h, pH=۶,۸	
I (A)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g)	I (A)	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (g)
۰,۵	۷۷,۸۳	۰,۵	۲۴,۱۶۲
۱	۹۰,۱۲	۱	۲۳,۷
۲	۱۰۶,۷۷	۱,۵	۲۳,۴
۴	۱۵۰,۴۱	۲	۲۲,۵۴

ولتاژ سل در چگالی‌های جریان کمتر و دماهای بیشتر، دارای کم‌ترین مقدار خود است. واحدهای صنعتی بزرگ بسته به شرایط محیط، چگالی جریان را در گستره‌ی (۱/۵-۶) (kA/m<sup>2</sup>) مورد عمل قرار می‌دهند. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش دما در یک چگالی جریان به ویژه منجر به کاهش ولتاژ سل می‌شود. دلیل این مساله را می‌توان افزایش رسانایی سیستم در دماهای بالاتر دانست که منجر به کاهش مقاومت الکترولیت و در نتیجه کاهش ولتاژ سل می‌شود.

در جدول ۴، جدول ANOVA و میزان تاثیر هر عامل بر میزان کلرات تولیدی در روش تاگوچی آورده شده است. داده‌های جدول ۴ بیانگر اهمیت و میزان تاثیر هر یک از عامل‌ها روی میزان تولید سدیم کلرات هستند. با توجه به مقدارهای ارایه شده در این جدول، مشخص است که پارامتر چگالی جریان نسبت به سایر پارامترهای عملیاتی دارای بیشترین تاثیر در میزان کلرات تولیدی است.

شکل ۴ تاثیر دمای سل را بر اختلاف پتانسیل سل نشان می‌دهد.

جدول ۱- سطوح عامل‌های مورد بررسی در روش طراحی آزمایش L16 تاگوچی.

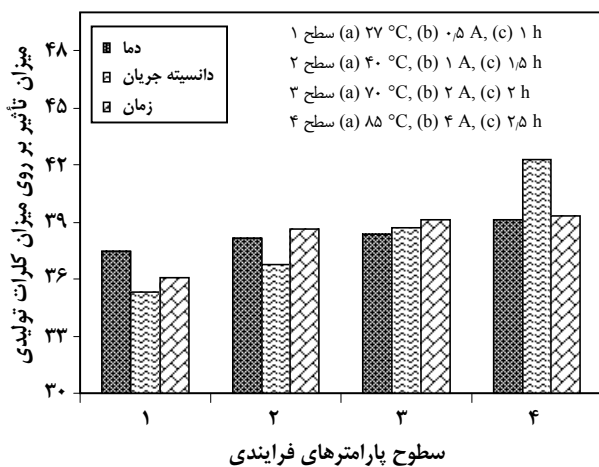
Run	T (°C)	I (A)	t (hr)
۱	۲۷	۰,۵	۱
۲	۲۷	۱	۱,۵
۳	۲۷	۲	۲
۴	۲۷	۴	۲,۵
۵	۴۰	۰,۵	۲,۵
۶	۴۰	۱	۲
۷	۴۰	۲	۱,۵
۸	۴۰	۴	۱
۹	۷۰	۰,۵	۱,۵
۱۰	۷۰	۱	۱
۱۱	۷۰	۲	۲,۵
۱۲	۷۰	۴	۲
۱۳	۸۵	۰,۵	۲
۱۴	۸۵	۱	۲,۵
۱۵	۸۵	۲	۱
۱۶	۸۵	۴	۱,۵

## نتیجه‌ها و بحث

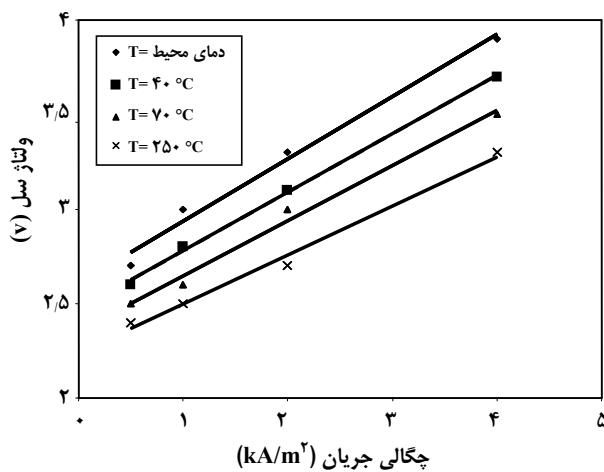
در جدول ۲ نمونه‌ای از نتیجه‌های میزان کلرات تولیدی به‌دست آمده در شرایط عملیاتی متفاوت برای آندهای DSA آورده شده و برای انجام مقایسه مقدارهای مشابه که در آزمایش‌های مقایسه ای با آند گرافیتی به‌دست آمده نیز ارایه شده است. همچنین در ادامه در جدول ۳ و شکل ۲ میزان تاثیر سطوح متفاوت هر عامل بر میزان کلرات تولیدی با روش تحلیل SN در طراحی آزمایش L16 تاگوچی آورده شده است.

همان‌طور که از داده‌های جدول ۳ و نمایش آن در شکل ۲ نمایان است، شرایط عملیاتی ۸۵ °C با پاسخ ۳۹/۱۲، شدت جریان ۴ A با پاسخ ۴۲/۳، و مدت زمان ۲,۵ ساعت با پاسخ ۳۹/۲۸، بیشترین میزان تولید کلرات سدیم را در مقایسه با سایر شرایط عملیاتی موجب می‌شوند.

در شکل ۳ تاثیر چگالی جریان بر ولتاژ سل در چندین دما تحت شرایط عملیاتی ۳۰۰ g/L سدیم کلرید و ۳ g/L دی کرومات سدیم نشان داده شده است. چنان‌که در شکل ملاحظه می‌شود



شکل ۲- میزان تأثیر هر یک از سطوح عامل‌ها روی میزان کلمات تولیدی.



شکل ۳- تغییرهای ولتاژ سل با چگالی جریان در دماهای ثابت (pH=۶.۸-۷، ۳۰۰ G/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، t = ۲۵ h).

مقاومت درونی سل نیز عبور می‌کند. این امر باعث افزایش پتانسیل به اندازه حاصل ضرب مقدار مقاومت اضافی درونی سل در شدت جریان عبوری می‌شود. افزایش مزبور در ولتاژ سل که اورولتاژ نام دارد منجر به آن می‌شود که پتانسیل تجربی و نظری با یکدیگر برابر نباشند. لذا هر چه مقاومت درونی سل کمتر باشد، میزان افزایش پتانسیل کمتر بوده و مقدار پتانسیل نظری و تجربی به هم نزدیک‌تر خواهند بود. مقدار اورولتاژ هر سل متناسب با چگالی جریان افزایش یافته و با افزایش دما کاهش می‌یابد. از طرفی میزان اورولتاژ الکترودهای نرم مانند جیوه، قلع، سرب و روی در مقایسه با الکترودهای سفت مانند پلاتین و طلا بیشتر گزارش شده است.

جدول ۳- میزان تأثیر هر یک از سطوح عامل‌ها روی میزان کلمات تولیدی در روش تاگوچی (روش تحلیل SN).

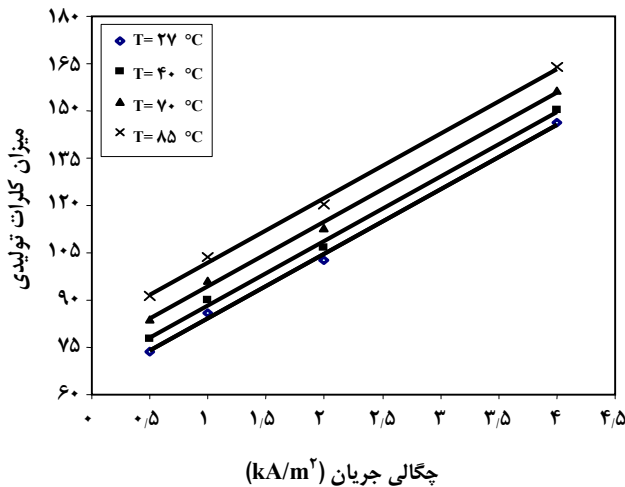
عامل	سطح	تأثیر (SN)
T (°C)	۲۷	۳۷,۴۷
	۴۰	۳۸,۱۴
	۷۰	۳۸,۳۳
	۸۵	۳۹,۱۲
I (A)	۰.۵	۳۵,۳۲
	۱	۳۶,۷۴
	۲	۳۸,۶۹
	۴	۴۲,۳۰
t (hr)	۱	۳۶,۰۷
	۱.۵	۳۸,۶۰
	۲	۳۹,۱۱
	۲.۵	۳۹,۲۸

جدول ۴- میزان تأثیر هر یک از عامل‌ها روی میزان کلمات تولیدی در روش تاگوچی (جدول ANOVA).

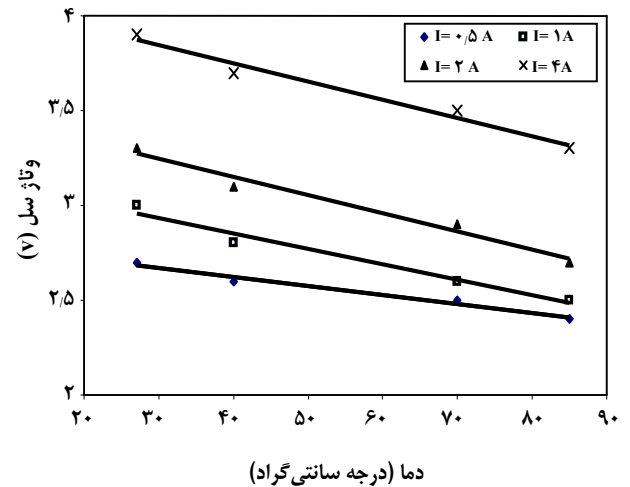
عامل	S.S	d.o.f	Mean sq.
I (A)	۱۰۹,۹۷	۳	۳۶,۶۶
T (°C)	۲۶,۶۲	۳	۸,۸۷
t (hr)	۵,۵۸	۳	۱,۸۶

چنانچه از شکل نیز پیدا است در دماهای بالا و مقادیرهای کم چگالی جریان، اختلاف پتانسیل سل در کم‌ترین مقدار خود می‌باشد. دمای بالاتر باعث می‌شود تا میزان تحرک یون‌ها در داخل محلول بیشتر شده و هدایت محلول الکترولیت افزایش یابد. در نتیجه مقاومت محلول کاهش پیدا کرده و منجر به کاهش ولتاژ سل می‌شود.

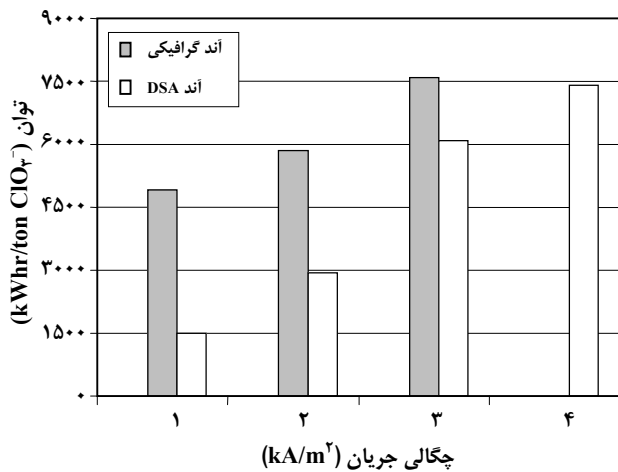
هنگامی که سل برق کافت کار می‌کند جریان از همه قسمت‌های سل عبور می‌کند. بنابراین، قسمت‌های مختلف سل در برابر عبور جریان از خود مقاومت نشان می‌دهند. این مقاومت می‌تواند در حرکت آنیون‌ها به سوی آند و یا کاتیون‌ها به سوی کاتد باشد. در واقع همان مقدار جریانی که از مدار بیرون عبور می‌کند از



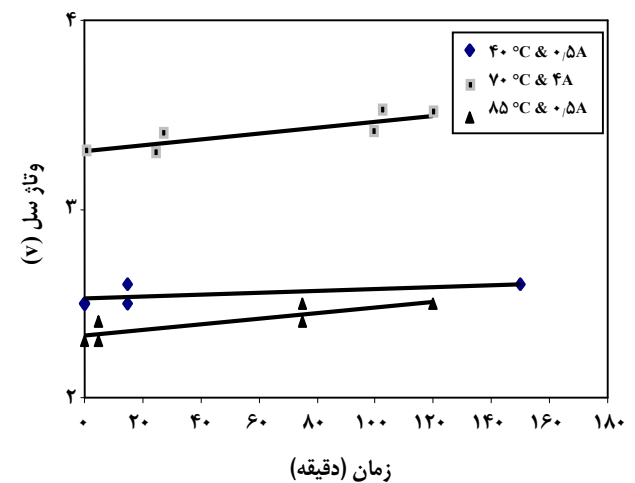
شکل ۳- تغییرهای مقدار سدیم کلرات تولیدی با چگالی جریان در دماهای ثابت (۳۰۰ g/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، t = ۲٫۵ hr، pH = ۶٫۸-۷).



شکل ۴- تغییرهای ولتاژ سل با دما در چگالی‌های جریان ثابت (۳۰۰ g/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، t = ۲٫۵ hr، pH = ۶٫۸-۷).



شکل ۷- مقایسه میزان انرژی مصرفی آندهای گرافیتی و DSA (۳۰۰ g/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، pH = ۶٫۸-۷، t = ۲٫۵ h، T = ۴۰ °C).



شکل ۵- تغییرهای ولتاژ سل نسبت به زمان طی فرایند تولید سدیم کلرات (۳۰۰ g/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، pH = ۶٫۸-۷).

همچنین به منظور مقایسه میزان انرژی مصرفی آندهای گرافیتی و DSA شرایط، تغییرهای توان بر حسب چگالی جریان تحت شرایط و pH = ۶٫۸-۷، ۳۰۰ g/L NaCl، ۳ g/L Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، t = ۲٫۵ hr دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، در شکل ۷ آورده شده است.

همان‌طور که از نتیجه‌های شکل ۷ مشخص است، میزان مصرف انرژی در فرایند تولید سدیم کلرات با استفاده از آندهای DSA کمتر از آندهای گرافیتی است. همچنین داده‌های جدول ۲ نیز نشان می‌دهد که در شرایط مشابه، میزان تولید سدیم کلرات در آندهای DSA بیشتر از گرافیتی است.

شکل ۵ تغییرهای اختلاف پتانسیل سل را نسبت به گذشت زمان در طول انجام آزمایش نشان می‌دهد. همان‌طور که از نمودارها مشخص است با گذشت زمان مطابق آنچه انتظار می‌رود اختلاف پتانسیل سل به دلیل کاهش رسانایی الکترولیت، اندکی افزایش یابد.

شکل ۶ تاثیر دما و چگالی جریان را بر میزان کلرات تولیدی برای آندهای DSA نشان می‌دهد. چنانچه نمودار نشان می‌دهد با افزایش دما در یک چگالی جریان به‌ویژه و برعکس، میزان سدیم کلرات تولیدی افزایش می‌یابد.

۰/۳ تا ۰/۲ طول آزمایش و با گذشت زمان به مدت ۲/۵ ساعت در حدود ۰/۲ ولتاژ سل ۳/۳ ولت بود که در طول آزمایش و با گذشت زمان به مدت ۲/۵ ساعت در حدود ۰/۲ ولت افزایش یافت.

۲- آنالیز تاگوچی نشان داد که تاثیر پارامتر چگالی جریان بر میزان تولید سدیم کلرات در مقایسه با پارامترهای دیگر عملیاتی به مراتب بیشتر می‌باشد که بالا با نتیجه‌های آزمایش‌ها مورد تایید قرار گرفت.

۳- افزایش دمای سل، رسانای سیستم را بالا برده و منجر به کاهش مقاومت در سیستم تولید سدیم کلرات می‌شود.

۴- با افزایش دما در چگالی جریان‌های ثابت، میزان سدیم کلرات تولیدی افزایش می‌یابد.

۵- میزان اختلاف پتانسیل دو سر سل برای آند DSA در شرایط یکسان دما و چگالی جریان، در مقایسه با آند نوع گرافیتی کمتر است.

۶- تحت شرایط یکسان دما، چگالی جریان و زمان، مقدار سدیم کلرات تولیدی به وسیله‌ی آند DSA به دلیل بالاتر بودن بازده جریان این نوع آند، بیشتر از آند نوع گرافیتی است.

۷- تحت شرایط یکسان دما، pH چگالی جریان و زمان، مصرف انرژی سیستم در صورت استفاده از آند DSA به مراتب کمتر از آند نوع گرافیتی است.

با استفاده از روش تاگوچی و نتیجه‌های آزمایش‌ها، همان‌طور که در نمودارهای حاصله از تغییر شرایط عملیاتی بر کلرات تولیدی و ولتاژ سل نیز مشخص است، در شرایط عملیاتی دمای  $85^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{pH} = 6.8-7$ ، شدت جریان  $4\text{ A}$  و گذشت مدت زمان  $2.5\text{ h}$  می‌توان به بیشترین میزان تولید کلرات و کمترین ولتاژ سل و در نتیجه کمترین انرژی مصرفی دست یافت. همچنین با به‌کارگیری توانایی تخمین پاسخ تحت شرایط بهینه روش تاگوچی، میزان تولید کلرات در این شرایط،  $163.86\text{ g/tonClO}_2^{-}$  و ولتاژ سل  $3.3$  ولت خواهد بود که در طول آزمایش و با گذشت زمان به مدت  $2.5$  ساعت در حدود  $0.2$  تا  $0.3$  ولت افزایش می‌یابد. با بررسی و مقایسه داده‌های آزمایشگاهی جدول ۲ نیز تفاوت مقادیر در شرایط متفاوت و بهینه مشخص می‌شود.

### نتیجه‌گیری نهایی

آزمایش‌های تولید سدیم کلرات در یک سل از نوع صافی پرس دارای آند DSA با سطح موثر  $10$  سانتی‌متر مربع و خوراکی شامل یک لیتر محلول نمک طعام با غلظت  $300\text{ g/L}$  حاوی مقادیرهای سدیم دی کرومات صورت پذیرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که:

۱- تحت شرایط عملیاتی شامل دمای  $85^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{pH} = 6.8-7$ ، شدت جریان  $4\text{ A}$  و صرف مدت زمان  $2.5\text{ h}$  می‌توان به میزان تولید  $163.86\text{ g/tonClO}_2^{-}$  گرم کلرات رسید. میزان مصرف انرژی نیز

تاریخ دریافت: ۸۴، ۶، ۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۷، ۲، ۲۳

### مراجع

[۱] نصرتی، محسن؛ چاوشی، احمدرضا؛ ابراهیمی، افشین؛ بررسی اثرهای عامل‌های متفاوت بر بازده برق کافت

سل‌های تولید سدیم کلرات، مرکز تحقیقات جهاد سازندگی، بخش مهندسی شیمی، چهارمین کنگره ملی

مهندسی شیمی ایران، (۱۳۷۷).

[2] Cornell, A., Hakansson, B., Lindbergh, G., Ruthenium Based DSA in Chlorate Electrolysis Critical Anode Potential and Reaction Kinetics, Department of Chemical Engineering and Technology, *Applied Electrochemistry*, **32**, p. 259 (2002).

[۳] پروژه "طراحی و به‌کارگیری الکترودهای DSA در واحد الکترولیز نمک طعام طرح ۱۰۵"، صنایع شیمیایی

پارچین، گزارش فاز دوم، (۱۳۷۸).



[۴] زرگر، عبدالرضا؛ تولید سدیم کلرات با استفاده از آندهای گرافیتی، پلاتینی و سرب دی اکسید و مقایسه بین بازده جریان تولید کلرات، پروژه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، (۱۳۷۷).

[5] Evdokimov, S. V., Electrochemical and Corrosion Behavior of Dimensionally Stable Anodes in Chlorate Electrolysis: Efficiency of the Sodium Chlorate Production at Elevated Temperature, Russian Federal Scientific Center, Karpov Research Institute of Physical Chemistry (2000).

[6] Tilak, B.V., Chen, C.P., Calculation of the Current Efficiency of the Electrolytic Sodium Chlorate Cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29**, p. 1237 (1999).

[7] Evdokimov, S.V., Kinetics of the Sodium Chlorate Formation in Electrolysis of Chloride Solutions with Use of Dimensionally Stable Anodes, *Journal of Applied Chemistry*, **37** (8), p. 916 (2001).

[۸] پاک، افشین؛ ساخت غشاهای ژئولیتی، پایان نامه دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۰).

[9] Hakansson, Ba., Fontes, E., Fredrik, H., Viktoria, L., Process for Producing Alkali Metal Chlorate, U.S. Patent, No. 0124094A1 (2004).

[10] Stauffer, J.E., Electrolyzer for the Production of Sodium Chlorate, U.S. Patent, No. 6235167B1 (2001).

[11] Eberil, V.I., Fedotova, N.S., Novikov, E.A., Polarization Characteristics of DSA Anodes in the Conditions of Obtaining Sodium Chlorate, *Russian Journal of Electrochemistry*, **33** (5), p. 563 (1997).

[12] Colman, J.E., Electrolytic Production of Sodium Chlorate, *The American Institute of Chemical Engineers J.*, **77**, p. 244 (1981).