

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ CÔNG NGHỆ ĐIỆN HÓA NHĂM CHỐNG BẮM CẶN VÀ CHỐNG ĂN MÒN CHO HỆ THỐNG LÀM MÁT BẰNG NƯỚC BIỂN

PGS. TS. Nguyễn Thị Lê Hiền, KS. Lê Thị Hồng Giang
ThS. Nguyễn Xuân Trường, ThS. Phan Công Thành
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: hienntl@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Công nghệ điện hóa chống bám cặn và chống ăn mòn bằng cách sử dụng dòng điện áp đặt trên các cặp điện cực anode đồng và nhôm. Dưới tác dụng của dòng điện một chiều, các ion đồng được giải phóng chậm với nồng độ rất nhỏ cho phép ức chế hiệu quả sự phát triển của các sinh vật biển, kiểm soát quá trình đóng cặn bên trong hệ thống đường ống, thiết bị. Bên cạnh đó, các ion nhôm giải phóng vào nước biển hình thành các hydroxide dưới dạng keo phủ lên bề mặt bên trong đường ống và thiết bị, làm giảm đóng cặn và ăn mòn kim loại. Các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy tương ứng với mật độ dòng điện $1,25\text{mA}/\text{cm}^2$ đối với điện cực anode đồng và $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ đối với điện cực anode nhôm, hệ thống làm mát bằng nước biển có thể được bảo vệ hiệu quả chống lại sự đóng cặn của các vi sinh vật biển và ăn mòn kim loại.

Từ khóa: Công nghệ điện hóa, chống bám cặn, chống ăn mòn.

1. Mở đầu

Trong các công trình dầu khí, hệ thống làm mát bằng nước biển có nguy cơ ăn mòn rất lớn do chứa hàm lượng ion clorua cao, gây xâm thực mạnh. Bên cạnh quá trình ăn mòn, quá trình đóng cặn vô cơ và các vi sinh vật biển đeo bám, phát triển dẫn đến nguy cơ tắc nghẽn hệ thống dẫn, tăng tải trọng của hệ thống bơm, gia tăng quá trình ăn mòn và phá hủy vật liệu, dẫn đến tăng chi phí vận hành và bảo dưỡng, giảm tuổi thọ của hệ thống. Do đó, nước làm mát, nước cứu hỏa trong các nhà máy, nước bơm ép tại các giàn khai thác, nước ballast... cần phải được xử lý trước khi sử dụng.

Các hóa phẩm truyền thống chứa chlorine như: sodium hypochlorite (NaClO), nước chlorine, chlorine khí... được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nói chung và trong ngành dầu khí nói riêng, giúp diệt khuẩn, ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật trong nước biển, hạn chế quá trình đóng cặn bên trong đường ống, thiết bị [1]. Tuy nhiên, các hóa phẩm này chủ yếu là các chất oxy hóa mạnh, độc hại, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường sinh thái, gây ăn mòn đường ống và thiết bị, đặc biệt khi sử dụng ở nồng độ cao.

Để khắc phục các hạn chế khi sử dụng hóa phẩm chứa chlorine, công nghệ điện hóa đã được nghiên cứu và áp dụng, cho phép diệt vi khuẩn, chống bám cặn và giảm thiểu ăn mòn bên trong đường ống và thiết bị kim loại với hiệu quả cao. Công nghệ này có chi phí đầu tư thiết bị cao

hơn so với phương pháp bơm hóa phẩm, nhưng vận hành đơn giản, giúp giảm thiểu các chi phí mua, vận chuyển và lưu giữ hóa phẩm, không gây ô nhiễm môi trường và đảm bảo an toàn cho người vận hành.

Công nghệ điện hóa sử dụng dòng điện áp đặt với điện cực anode đồng và nhôm. Dưới tác dụng của dòng điện một chiều, các ion đồng được giải phóng từ từ với nồng độ rất nhỏ cho phép ức chế hiệu quả sự phát triển của các sinh vật biển, kiểm soát quá trình đóng cặn bên trong hệ thống đường ống, thiết bị. Các ion nhôm giải phóng vào nước biển hình thành hydroxide có tính kiềm, đóng vai trò như chất trung hòa, kết hợp với ion H^+ có trong môi trường, ức chế quá trình ăn mòn. Hydroxide hình thành ở dạng keo trong tự nhiên sẽ phủ lên bề mặt bên trong đường ống và thiết bị, làm giảm xu hướng đóng cặn. Bài báo này giới thiệu kết quả khảo sát các đặc tính của điện cực đồng, nhôm, qua đó đánh giá hiệu quả của công nghệ điện hóa khi sử dụng để chống bám cặn và hạn chế ăn mòn kim loại trong nước biển.

2. Thục nghiệm

2.1. Chuẩn bị nghiên cứu

- Mẫu anode: Nhóm tác giả đã chọn đồng và nhôm có độ tinh khiết khác nhau làm vật liệu anode trong nghiên cứu này (Bảng 1).

Các mẫu anode sử dụng trong nghiên cứu tại phòng thí nghiệm được chế tạo dưới dạng hình trụ, xung

quanh ổ epoxy sao cho diện tích làm việc không đổi bằng 2,46cm².

- Hệ điện hóa: Các phép đo điện hóa nghiên cứu đặc tính của các điện cực (đồng, nhôm) được tiến hành trên thiết bị điện hóa Parstat 2273 (Mỹ) trong bình điện hóa hệ 3 điện cực chứa dung dịch nghiên cứu:

+ Điện cực làm việc: Là các mẫu đồng và nhôm có độ tinh khiết khác nhau;

+ Điện cực so sánh: Điện cực calomel bão hòa KCl (Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{bh});

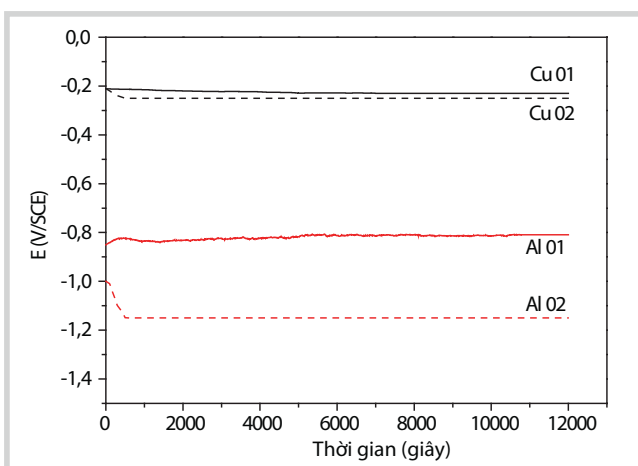
+ Điện cực đối: Điện cực lưới platin (Pt) có kích thước 4 x 5 (cm);

+ Dung dịch nghiên cứu: Nước biển nhân tạo, được chuẩn bị theo tiêu chuẩn ASTM D 1141 [2]. Ngoài ra các nghiên cứu đặc tính điện cực còn được so sánh với các kết quả thu được trong nước biển làm mát của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất cho phép khẳng định khả năng ứng dụng thực tế của công nghệ điện hóa cho các môi trường nước biển khác nhau.

Các thử nghiệm khảo sát đặc tính chống bám cặn và chống ăn mòn bằng công nghệ điện hóa được tiến hành trong bình điện hóa hệ 2 cực với điện cực anode là đồng và nhôm, điện cực cathode là thép, sử dụng phương pháp dòng áp đặt trong nước biển nhân tạo. Các kết quả thử nghiệm được so sánh với kết quả thử nghiệm trong nước biển nhân tạo được xử lý bằng hóa phẩm truyền thống hypochlorite với nồng độ 2,6ppm, tương đương với hàm lượng bơm hóa phẩm thực tế tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất.

Bảng 1. Thành phần vật liệu điện cực

Đồng		Nhôm	
Cu-01	Cu-02	Al-01	Al-02
Cu > 99%	Cu > 98%	Al > 99,8%	Al > 98%



Hình 1. Điện thế mạch hở của đồng và nhôm theo thời gian trong nước biển nhân tạo

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Sử dụng phương pháp điện hóa như đo điện thế mạch hở theo thời gian (OCP), đo đường cong phân cực để nghiên cứu đặc tính của các anode được lựa chọn. Các tín hiệu thu được được lưu giữ trong máy tính và xử lý bằng phần mềm chuyên dụng.

Để đánh giá hiệu quả chống đóng cặn và chống ăn mòn, phương pháp khối lượng trên mẫu coupon thép được áp dụng lần lượt theo tiêu chuẩn ASTM D4778 [3] và ASTM G1 [4].

Nồng độ các ion kim loại (Cu²⁺, Al³⁺) trong quá trình thử nghiệm được phân tích bằng chuẩn độ quang học trên thiết bị UV-vis (tại Phòng thí nghiệm của Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao Công nghệ - Viện Dầu khí Việt Nam).

Bề mặt mẫu coupon thép trước và sau thử nghiệm được quan sát trực quan, quan sát bằng kính hiển vi kim tương hoặc phân tích hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với phân tích thành phần bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS).

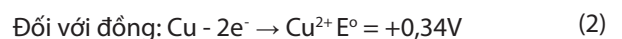
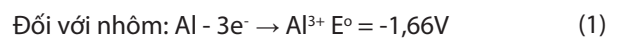
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu các đặc tính vật liệu điện cực đồng và nhôm

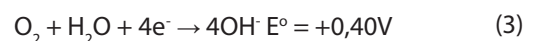
Điện thế mạch hở (OCP) của các kim loại nghiên cứu theo thời gian so với điện cực so sánh calomel được thể hiện trên Hình 1.

Các phản ứng hòa tan kim loại trong nước biển xảy ra theo cơ chế ăn mòn điện hóa được mô tả như sau:

- Phản ứng anode:



Phản ứng cathode:



Phản ứng hòa tan kim loại phụ thuộc vào bản chất tự nhiên của kim loại. Khi kim loại tinh khiết, tại điều kiện tiêu chuẩn (25°C, hoạt độ các ion kim loại trong môi trường điện ly là 1M), phản ứng ăn mòn có thể xảy ra với nhôm và đồng. Tuy nhiên, sự chênh lệch điện thế tiêu chuẩn giữa phản ứng oxy hóa đồng và phản ứng khử oxy hòa tan rất gần nhau (phản ứng (2) và (3)), nên tùy thuộc vào quá trình thế của kim loại, có nhiều trường hợp phản ứng ăn mòn đồng không xảy ra trong môi trường nước biển.

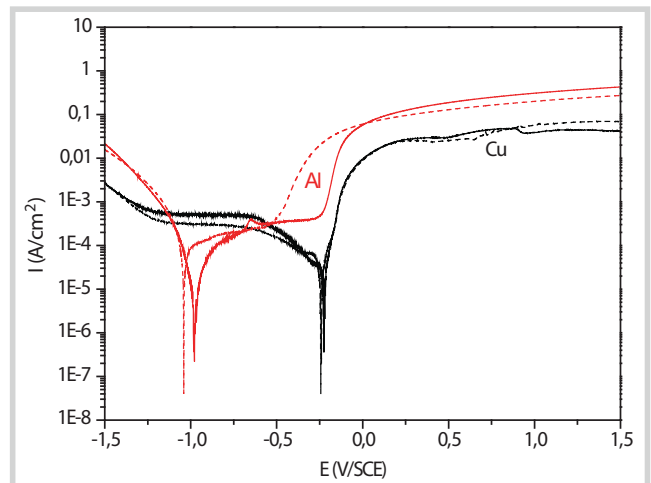
Kết quả theo dõi điện thế mạch hở của các mẫu kim loại theo thời gian ngâm mẫu trong nước biển nhân tạo cho thấy, điện thế mạch hở của các kim loại dần đạt đến trạng thái ổn định. Điện thế của nhôm âm (-) hơn so với điện thế của đồng. Các giá trị điện thế mạch hở thu được phù hợp với điện thế tiêu chuẩn của nhôm và đồng, cho thấy tại điều kiện nhiệt độ thường, nhôm có khả năng ăn mòn (tự hòa tan) trong môi trường nước biển nhân tạo và kim loại đồng có điện thế dương hơn, bền ăn mòn hơn.

Đặc tính điện hóa của các kim loại đồng và nhôm trong nước biển nhân tạo được nghiên cứu bằng đường cong phân cực trong khoảng điện thế quét từ -1,5V/SCE đến +1,5V/SCE, tương ứng với điện thế dịch chuyển từ vùng cathode sang vùng anode của kim loại. Tốc độ ăn mòn được xác định trên cơ sở đường cong phân cực dạng Tafel (Hình 2).

3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phóng điện của các điện cực

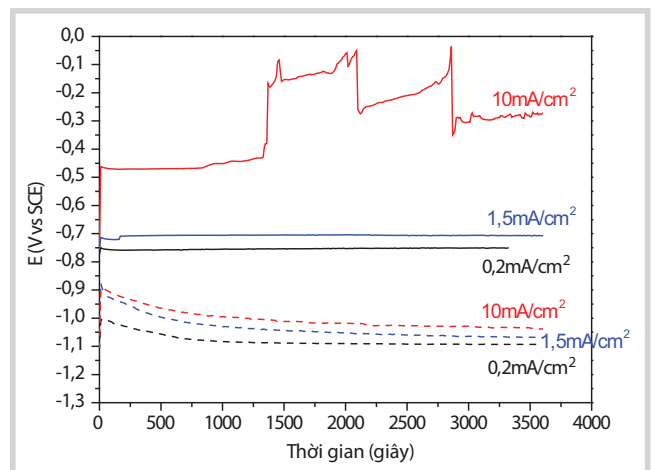
Tốc độ phóng điện anode (quá trình hòa tan kim loại) của các điện cực phụ thuộc vào cường độ dòng điện áp đặt và diện tích điện cực. Hình 3 và 4 thể hiện sự biến thiên điện thế theo thời gian của các điện cực đồng và nhôm. Kết quả thu được cho thấy tại dòng điện áp đặt trong khoảng 0,2 - 10mA/cm², các điện cực đều nhanh chóng đạt giá trị điện thế ổn định nằm trong khoảng điện thế phóng điện của kim loại. Điện thế phản hồi thu được trong các trường hợp đều thấp hơn nhiều so với điện thế phóng điện của các điện cực kim loại tương đối cao. Điện thế của điện cực nhôm nguyên chất có sự khác biệt tương đối lớn so với điện thế của điện cực hợp kim nhôm. Nhôm nguyên chất có điện thế phản hồi cao hơn so với hợp kim nhôm tại cùng điện thế áp đặt, chứng tỏ trở kháng cao hơn. Dưới tác động của dòng anode, bề mặt nhôm nguyên chất có khả năng hình thành màng thụ động, anode hóa ngăn cản quá trình hòa tan kim loại nên điện thế phản hồi thu được cao hơn. Khi theo dõi điện thế theo thời gian tại mật độ dòng điện 10mA/cm², điện thế có xu hướng tăng dần theo thời gian áp đặt dòng. Hiện tượng màng anode hóa nhôm hình thành và bị phá hủy trong môi trường nước muối nhân tạo là nguyên nhân điện thế phản hồi không ổn định (Hình 3).

Điện thế phản hồi theo thời gian tại các dòng áp đặt thu được trên các điện cực nhôm và đồng phù hợp với kết quả khảo sát đường cong phân cực, cho phép khẳng định độ tin cậy của các kết quả khảo sát. Tại cùng dòng điện áp

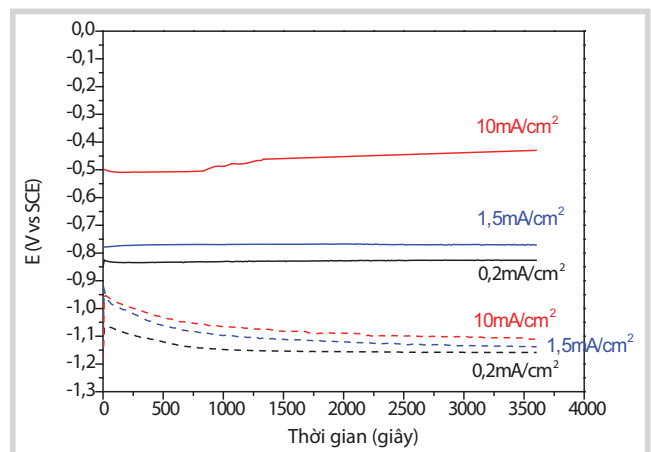


Điện cực	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
Al - 01	0,0345
Al - 02	0,0559
Cu - 01	0,1162
Cu - 02	0,0962

Hình 2. Đường cong phân cực dạng Tafel của các mẫu nhôm, đồng (các nét liền (—): mẫu 01; các nét đứt (---): mẫu 02)



Trong dung dịch nước biển nhân tạo

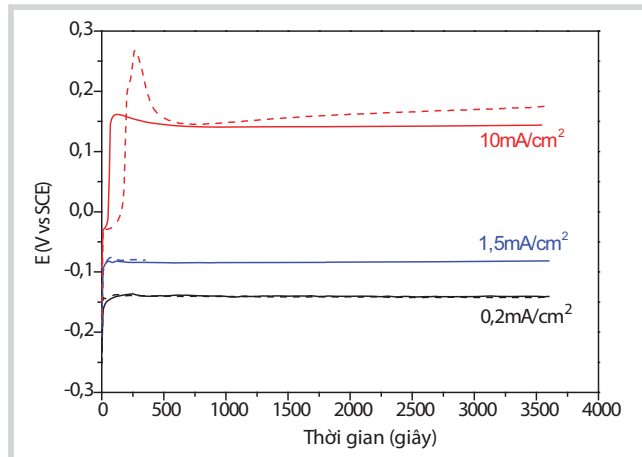


Trong nước biển làm mát tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất

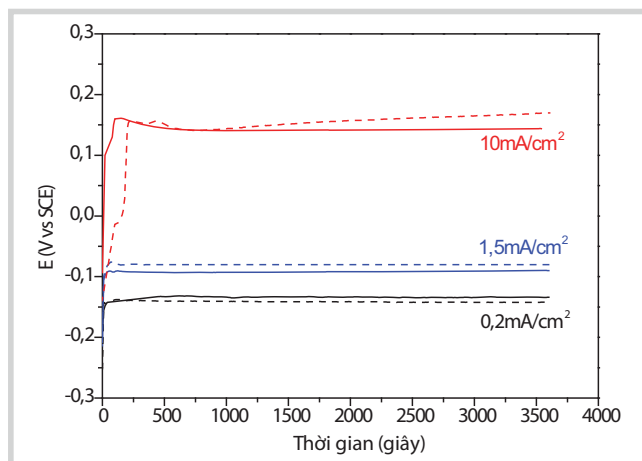
Hình 3. Quan hệ giữa điện thế - thời gian tại mật độ dòng điện khác nhau của các mẫu nhôm Al-01 (—), Al-02 (---)

đặt, nhôm có điện thế âm (-) hơn, tương ứng với trở kháng hòa tan kim loại thấp hơn đồng.

So với nước biển nhân tạo, các đường cong điện thế tại dòng điện áp đặt theo thời gian trong nước biển làm

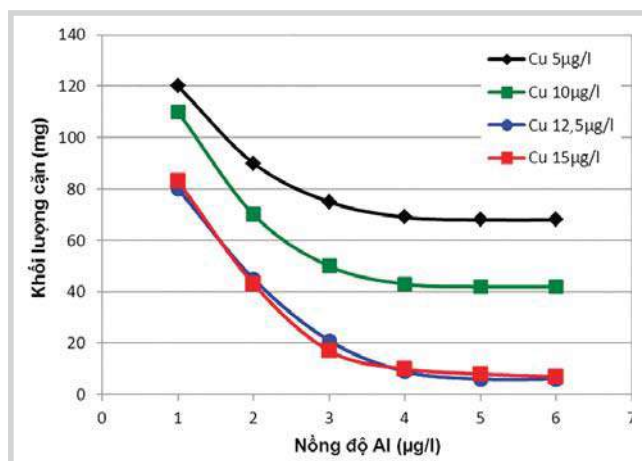


Trong dung dịch nước biển nhân tạo



Trong nước biển làm mát tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất

Hình 4. Quan hệ giữa điện thế - thời gian tại mật độ dòng điện khác nhau của các mẫu đồng Cu-01 (—), Cu-02 (---)



Hình 5. Khối lượng cặn bám trên mẫu được thử nghiệm trong nước biển tại nhiệt độ 40°C với sự có mặt của ion đồng và nhôm ở các nồng độ khác nhau

mát tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất không có sự khác biệt lớn. Điều này cho phép khẳng định kết quả nghiên cứu khảo sát nước biển nhân tạo có thể áp dụng đối với nước biển làm mát của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất cũng như nước biển tại các vùng khác nhau.

3.3. Đánh giá hiệu quả chống bám cặn và chống ăn mòn trong phòng thí nghiệm bằng công nghệ điện hóa

3.3.1. Xác định hiệu quả chống bám cặn khi có mặt ion đồng và nhôm

Hiệu quả chống bám cặn khi có mặt ion đồng và nhôm ở các nồng độ khác nhau được thử nghiệm bằng phương pháp khối lượng trong nước biển tại nhiệt độ 40°C sau 2 tuần thử nghiệm. Khối lượng cặn kết tủa trên bề mặt mẫu thử nghiệm được thể hiện trên Hình 5.

Để so sánh với phương pháp bơm hóa phẩm truyền thống, nhóm tác giả tiến hành thử nghiệm tương tự trong cùng điều kiện nhưng trong nước biển được bổ sung hypochlorite 2,6ppm thay bởi các ion đồng và nhôm, khối lượng cặn bám trên bề mặt thu được là 52,03mg.

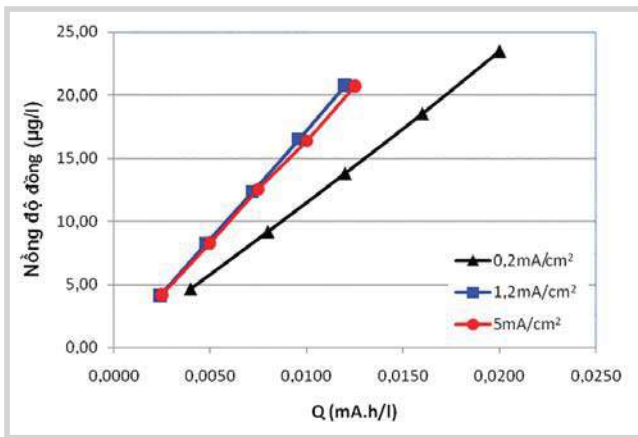
Theo Hình 5, với nồng độ đồng $\geq 12,5\mu\text{g/l}$ và nồng độ nhôm $\geq 4\mu\text{g/l}$ trong nước biển cho phép giảm thiểu tối đa lượng cặn bám trên bề mặt mẫu thử nghiệm và khối lượng cặn bám trên bề mặt nhỏ hơn so với phương pháp bơm hóa phẩm hypochlorite truyền thống.

3.3.2. Đánh giá hiệu quả chống bám cặn bằng công nghệ điện hóa

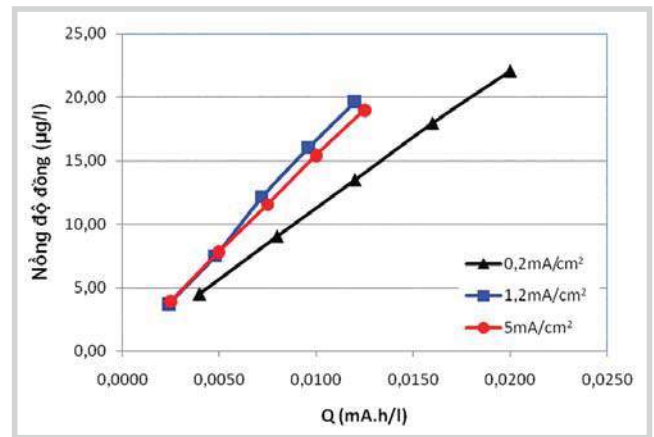
Nhóm tác giả xác định hiệu quả chống bám cặn bằng công nghệ điện hóa trong phòng thí nghiệm bằng cách theo dõi hàm lượng các ion đồng và nhôm hình thành trong dung dịch thử nghiệm trong quá trình áp đặt dòng điện. Để có thể chống bám cặn hiệu quả, không gây lãng phí kim loại và ô nhiễm môi trường do lượng ion kim loại tồn dư, cần phải khống chế nồng độ ion đồng ở mức $12,5\mu\text{g/l}$ và ion nhôm là $4\mu\text{g/l}$. Do đó, việc khảo sát dòng điện một chiều (DC) áp đặt, phân tích khối lượng anode hòa tan cũng như nồng độ ion kim loại trong dung dịch nghiên cứu cho phép đánh giá hiệu quả chống bám cặn của phương pháp điện hóa.

Kết quả phân tích thành phần của đồng, nhôm trong nước biển tại các mật độ dòng điện khác nhau theo điện tích qua các điện cực được thể hiện trên Hình 6 và 7.

Trong khoảng dòng điện áp đặt từ 0,2 - 10mA/cm^2 , quá trình hòa tan anode kim loại đã xảy ra. Tại cùng một điện lượng trong một đơn vị thể tích, với mật độ dòng

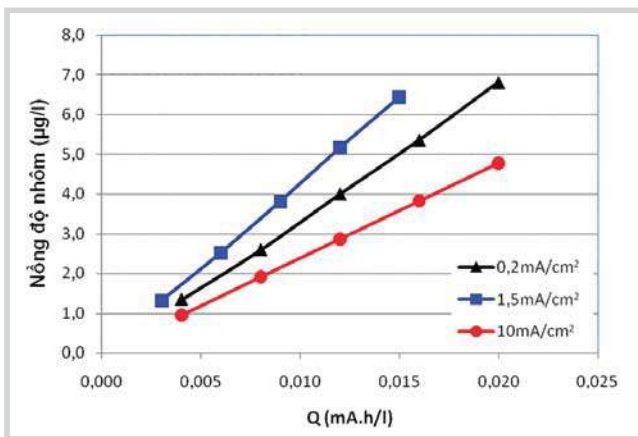


Mẫu Cu-01

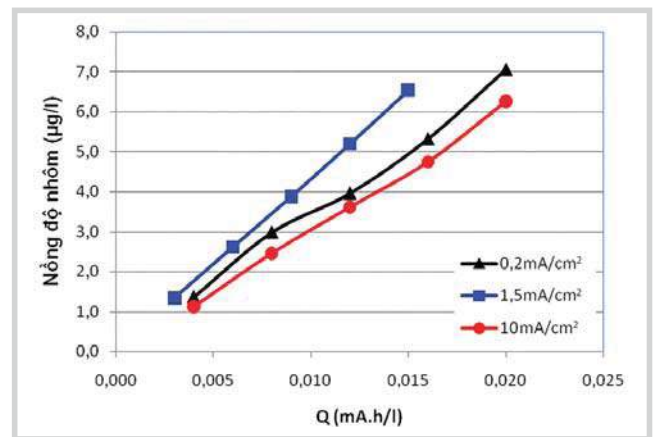


Mẫu Cu-02

Hình 6. Nồng độ đồng trong nước biển nhân tạo theo điện lượng chạy qua anode đồng tại các mật độ dòng điện khác nhau



Mẫu Al-01



Mẫu Al-02

Hình 7. Nồng độ nhôm trong nước biển nhân tạo theo điện lượng chạy qua anode nhôm tại các mật độ dòng điện khác nhau

điện áp đặt nhỏ, quá trình hòa tan điện hóa kim loại xảy ra chậm, hiệu suất chưa cao. Khi tăng mật độ dòng điện, quá trình hòa tan kim loại tăng, nồng độ ion kim loại trong dung dịch tăng lên. Khi mật độ dòng quá lớn, một phần điện tích cung cấp cho các phản ứng oxy hóa nước xảy ra nên hiệu suất dòng điện giảm, nồng độ ion kim loại trong dung dịch lại thấp hơn so với tại mật độ dòng điện nhỏ.

Các điện cực đồng và nhôm có độ tinh khiết khác nhau không có sự khác biệt lớn về hiệu suất hòa tan cũng như nồng độ ion kim loại trong dung dịch. Tuy nhiên khi kim loại có tạp chất, lượng tạp chất hòa tan có thể ảnh hưởng không tốt tới hệ thống. Các điện cực đồng có độ tinh khiết cao được khuyến cáo sử dụng. Sự hình thành màng anode hóa trên điện cực nhôm có thể dẫn đến thụ động bề mặt kim loại. Do đó, nhóm tác giả lựa chọn hợp kim nhôm kẽm cho phép cải thiện đặc tính điện hóa của điện cực và tăng hiệu suất dòng điện hòa tan.

Hình 6 và 7 cho thấy khoảng mật độ dòng điện cho hiệu suất cao nhất như sau:

- Đối với đồng: $1,2\text{mA/cm}^2 < \text{Mật độ dòng điện} < 5\text{mA/cm}^2$
- Đối với nhôm: $1,5\text{mA/cm}^2 < \text{Mật độ dòng điện} < 2\text{mA/cm}^2$

Tùy thuộc vào lưu lượng dòng chảy, có thể tính toán thiết kế số lượng, khối lượng anode và cường độ dòng điện tương ứng đáp ứng yêu cầu về nồng độ ion trong dung dịch theo phương trình (4):

$$M = (Q \times C \times t_{\text{life}} \times T / 1.000) \times n \quad (4)$$

Trong đó:

M: Khối lượng điện cực (kg);

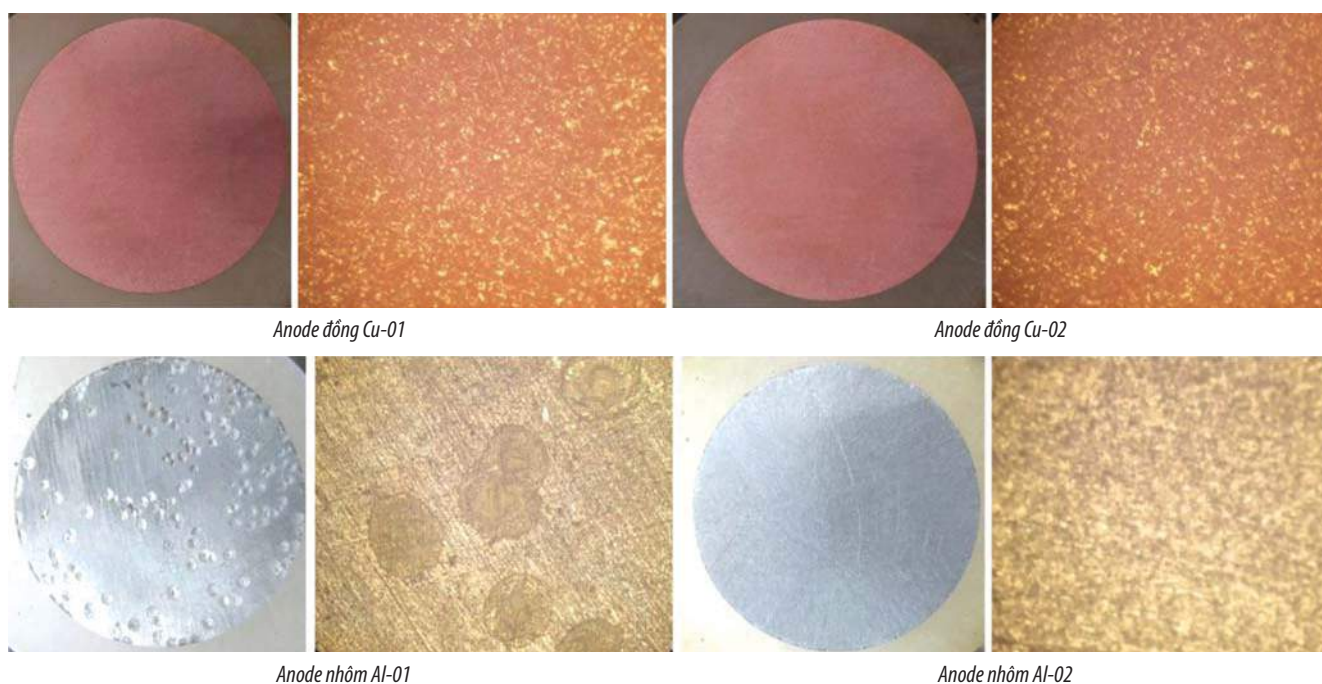
Q: Lưu lượng dòng chảy (m³/giờ);

C: Nồng độ ion kim loại (mg/l);

t_{life}: Tuổi thọ (năm);

T: Số giờ hoạt động trong năm (giờ/năm);

n: Hệ số dự phòng.



Hình 8. Hình thái học bề mặt các điện cực sau thử nghiệm áp đặt dòng anode

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm ăn mòn thép carbon thấp bằng phương pháp mất khối lượng sau 1 tháng ngâm mẫu

TT	Điều kiện thử nghiệm	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
1	Dung dịch thử nghiệm: Nước biển	0,327
2	Dung dịch thử nghiệm: Nước biển được xử lý bằng hypochlorite nồng độ 2,6ppm	0,451
3	Dung dịch thử nghiệm: Nước biển chứa ion đồng nồng độ 12,5µg/l và ion nhôm nồng độ 4µg/l	0,308
4	Dung dịch thử nghiệm: Nước biển được xử lý bằng công nghệ điện hóa Anode: Đồng và nhôm Cathode: Mẫu thép thử nghiệm	+/-0,001

Các kết quả nghiên cứu này sẽ được kiểm chứng và khẳng định bằng các kết quả thử nghiệm trên hệ thống pilot trong các nghiên cứu tiếp theo.

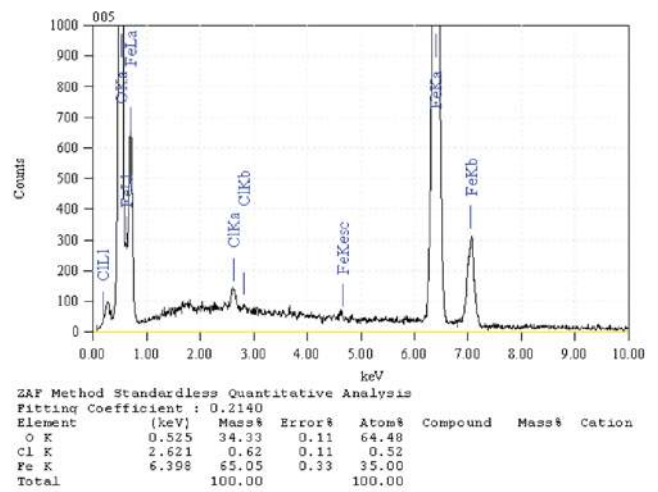
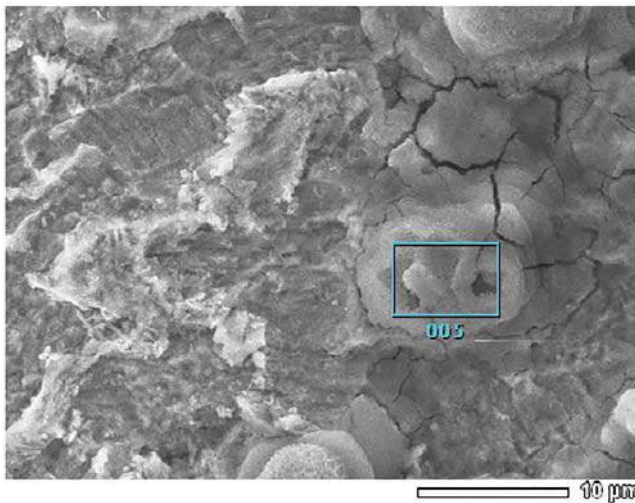
Hiệu quả chống bám cặn do kết tủa các hợp chất vô cơ trên bề mặt kim loại có thể được quan sát bằng nghiên cứu hình thái học bề mặt và phân tích thành phần của các mẫu thép được ngâm thử nghiệm trong nước biển chứa các ion đồng nồng độ 12µg/l và nhôm nồng độ 4µg/l.

Hình thái học bề mặt các mẫu điện cực sau thử nghiệm được thể hiện trên Hình 8. Quan sát bề mặt các mẫu đồng và nhôm sau thử nghiệm cho thấy các mẫu đều hòa tan khi áp đặt điện thế anode và mức độ hòa tan tăng dần theo thời gian. Đối với điện cực đồng không quan sát được sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu kim loại có độ tinh khiết khác nhau, các mẫu hòa tan đồng đều trên bề mặt kim loại. Đối với điện cực nhôm, mẫu điện cực Al-02 hòa tan tương đối đồng nhất trên toàn bộ diện tích bề mặt, trong khi đó điện cực Al-01 lại xảy ra quá trình hòa tan cục bộ, tạo các điểm ăn mòn tròn phân bố rải rác trên bề mặt điện cực.

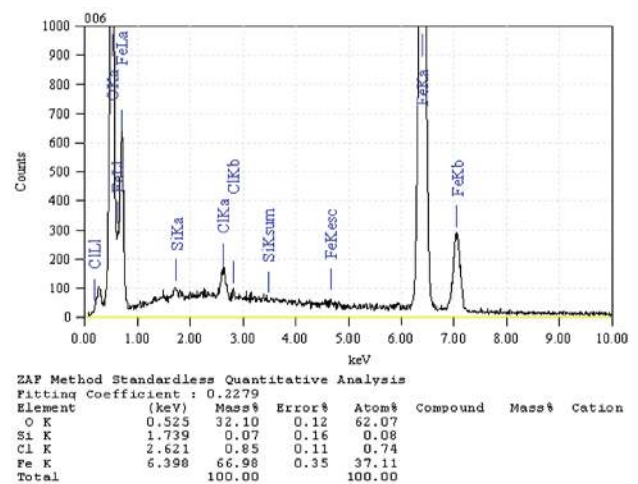
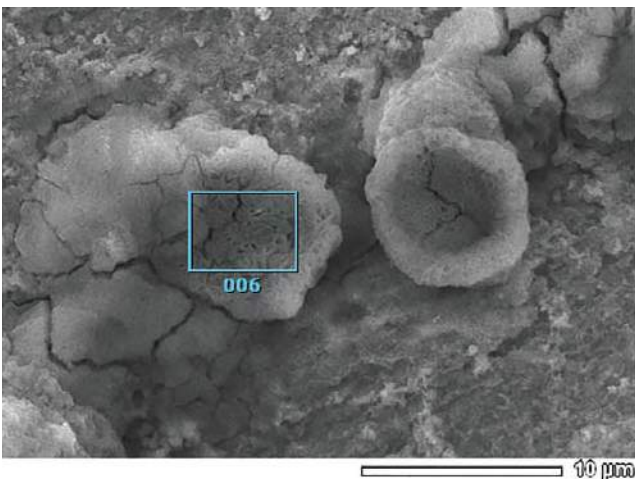
3.3.3. Đánh giá hiệu quả chống ăn mòn

Các mẫu thép được thử nghiệm ăn mòn theo phương pháp mất khối lượng trong dung dịch nước biển được xử lý chống bám cặn bằng công nghệ điện hóa chứa ion đồng nồng độ 12,5µg/l và ion nhôm nồng độ 4µg/l. Các kết quả tốc độ ăn mòn thu được được so sánh với kết quả tốc độ ăn mòn thử nghiệm trong nước biển sử dụng hóa phẩm chống bám cặn hypochlorite như Bảng 2.

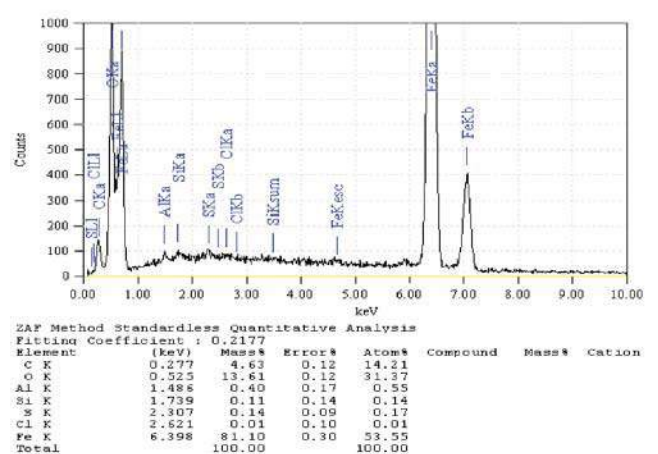
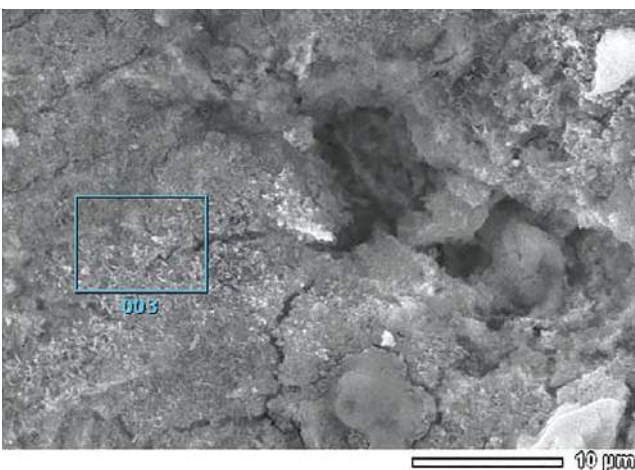
Kết quả thử nghiệm ăn mòn cho thấy khi không có dòng điện, sự có mặt của các ion đồng và nhôm trong nước biển không làm tăng tốc độ ăn mòn kim loại mà có xu hướng làm giảm tốc độ ăn mòn so với các mẫu được thử nghiệm trong môi trường nước biển. Hiện tượng này do khi có mặt ion đồng trong dung dịch nước muối thử nghiệm có thể tạo lớp mạ đồng hóa học trên bề mặt thép ngăn cản ít nhiều quá trình ăn mòn xảy ra. Trong khi đó, các mẫu thép thử nghiệm trong nước biển được bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm có tốc độ ăn mòn tăng đáng kể so với trường hợp mẫu thép thử nghiệm trong môi trường nước biển. Nguyên nhân



Hình 9. Phân tích SEM và EDS bề mặt mẫu thép thử nghiệm trong nước biển



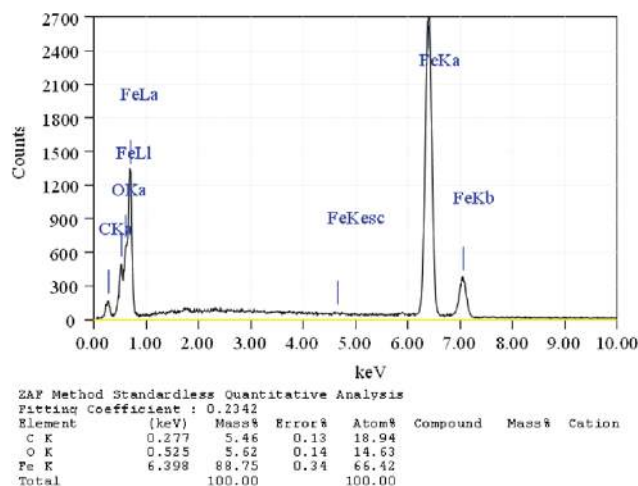
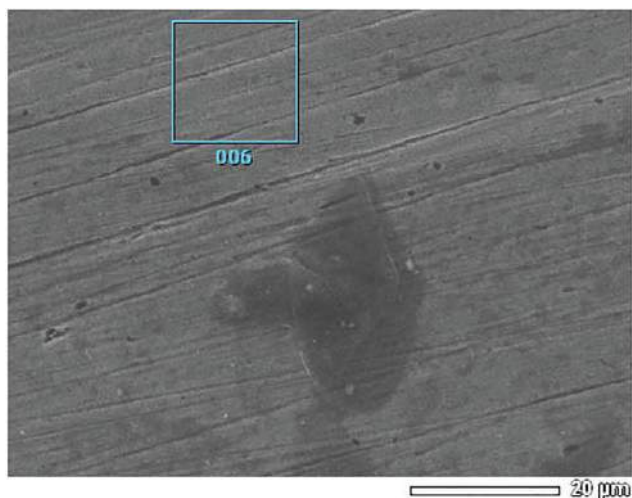
Hình 10. Phân tích SEM và EDS bề mặt mẫu thép thử nghiệm trong nước biển được bổ sung hypochlorite 2,6ppm



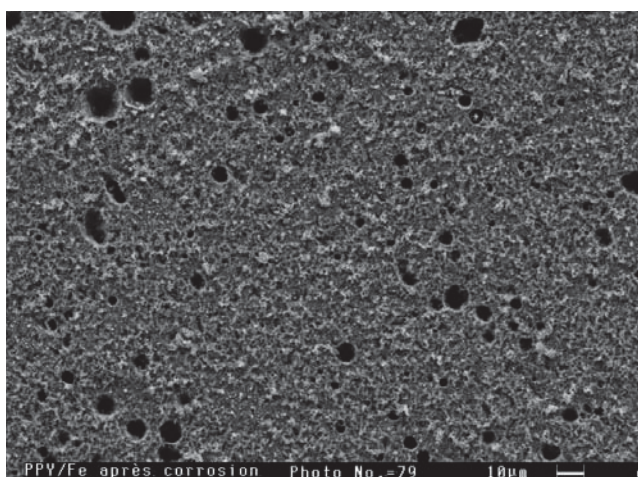
Hình 11. Phân tích SEM và EDS bề mặt mẫu thép thử nghiệm trong nước biển chứa ion đồng nồng độ 12,5µg/l và ion nhôm nồng độ 4µg/l

do hypochlorite là chất oxy hóa mạnh và làm gia tăng lượng chlorine trong dung dịch, dẫn đến quá trình ăn mòn cục bộ xảy ra mạnh hơn. Trong trường hợp nước biển được xử lý bằng công nghệ điện hóa, dưới tác dụng của dòng điện, mẫu thép thử nghiệm đóng vai trò như

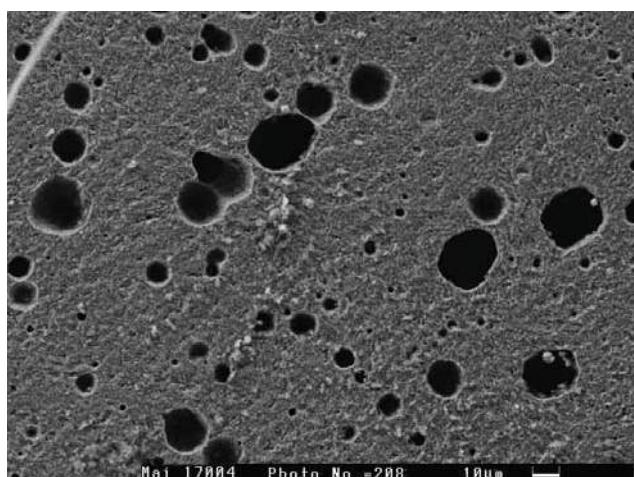
cathode nên kim loại không bị ăn mòn, sự tổn hao khối lượng trong trường hợp này không đáng kể, sự chênh lệch khối lượng trước và sau thử nghiệm nằm trong sai số của phép cân, do đó có thể khẳng định mẫu thử nghiệm chưa bị ăn mòn.



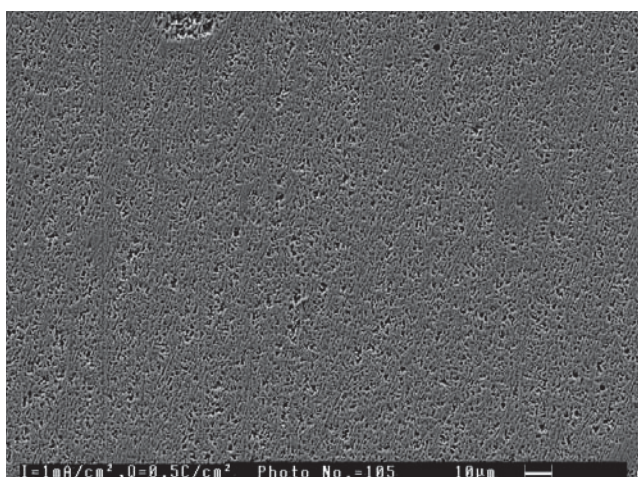
Hình 12. Phân tích SEM và EDS bề mặt mẫu thép thử nghiệm trong nước biển được xử lý bằng công nghệ điện hóa với điện cực anode đồng và nhôm



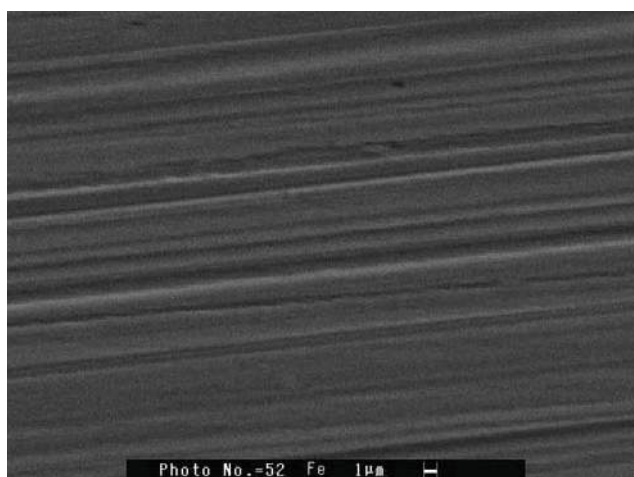
Trong nước biển



Trong nước biển được bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm



Trong nước biển chứa ion đồng nồng độ 12,5µg/l và ion nhôm nồng độ 4µg/l



Trong nước biển xử lý bằng công nghệ điện hóa, điện cực anode đồng và nhôm

Hình 13. Hình thái học bề mặt các mẫu thép sau 1 tháng thử nghiệm ăn mòn trong các điều kiện khác nhau

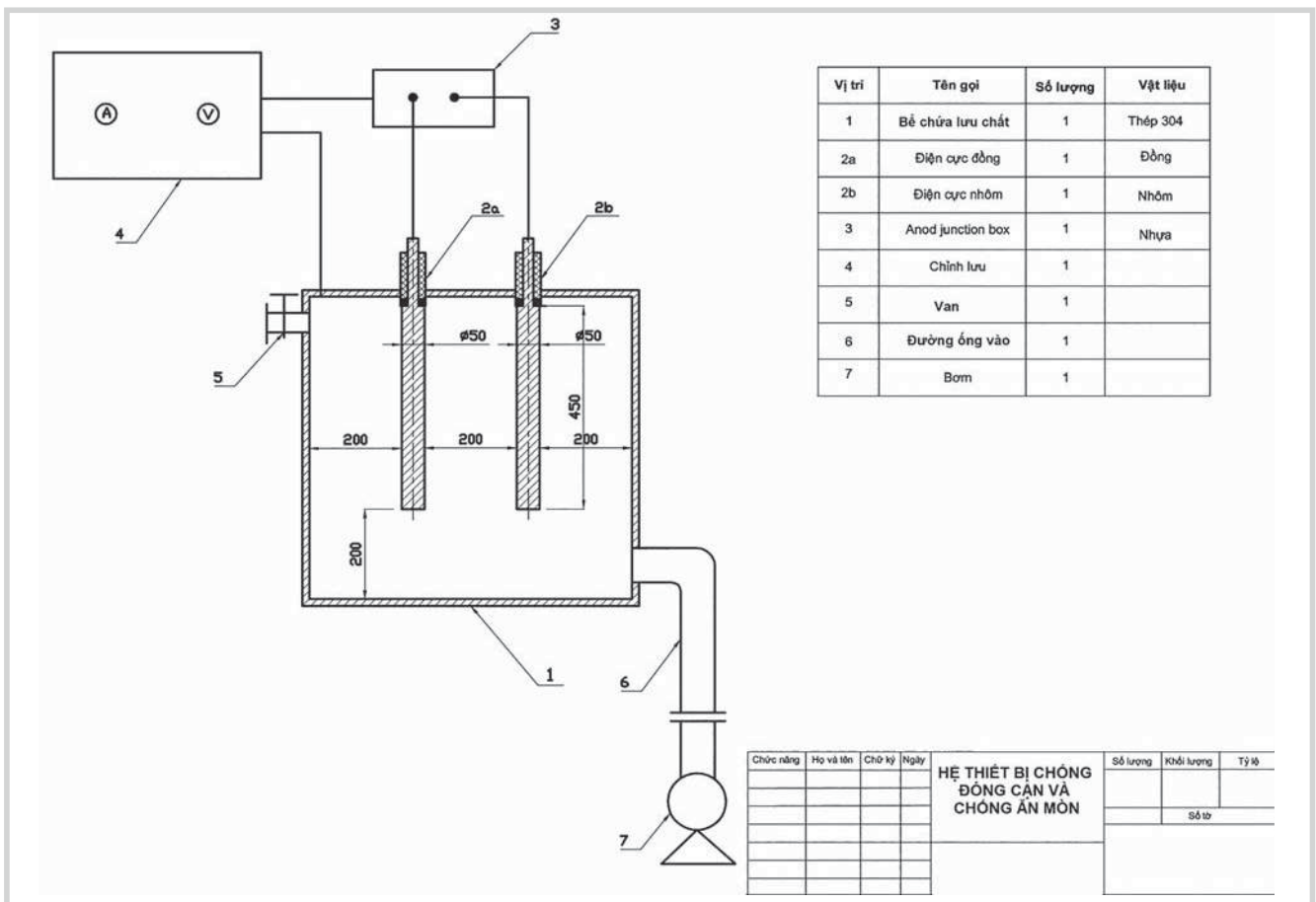
Hình 9 - 12 là kết quả phân tích hình thái học bề mặt và phân tích thành phần sản phẩm ăn mòn thép tạo thành trong nước biển không chứa và chứa các tác nhân chống bám cặn, bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS).

Các mẫu sau thử nghiệm được loại bỏ hết các sản phẩm ăn mòn trên bề mặt và quan sát hình thái học bề mặt thép trần sau 1 tháng thử nghiệm bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 13). Khi chưa có dòng điện chạy qua, các mẫu thép thử nghiệm đều có hiện tượng ăn mòn

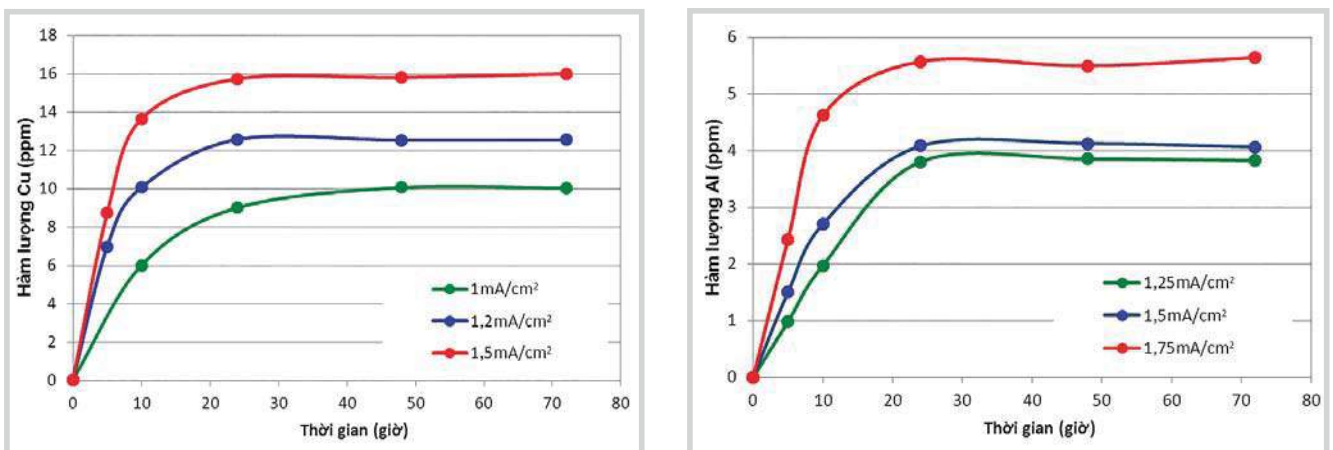
kim loại theo cơ chế ăn mòn cục bộ, song mức độ không giống nhau. Các mẫu thép thử nghiệm trong nước biển bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm có ăn mòn cục bộ rõ nhất, các lỗ ăn mòn trên bề mặt sâu và rộng hơn so với các mẫu thử nghiệm trong môi trường nước biển và nước biển chứa các ion đồng và nhôm. Trong trường hợp thử nghiệm trong nước biển được xử lý bằng công nghệ điện hóa, mẫu thép thử nghiệm đóng vai trò làm cathode nên bề mặt đồng nhất, chưa thấy xuất hiện hiện tượng ăn mòn.

3.4. Thử nghiệm pilot và đánh giá hiệu quả chống ăn mòn và chống bám cặn

Hệ thống thử nghiệm pilot chống đóng cặn và chống ăn mòn được thiết kế theo sơ đồ Hình 14, gồm 1 bể chứa (không được thể hiện trên hình), chứa nguồn nước biển được bơm tuần hoàn vào bể xử lý (1) thông qua bơm (7). Bể xử lý được lắp đặt hệ thống điện cực đồng - nhôm nối với cực dương (+) của nguồn điện một chiều



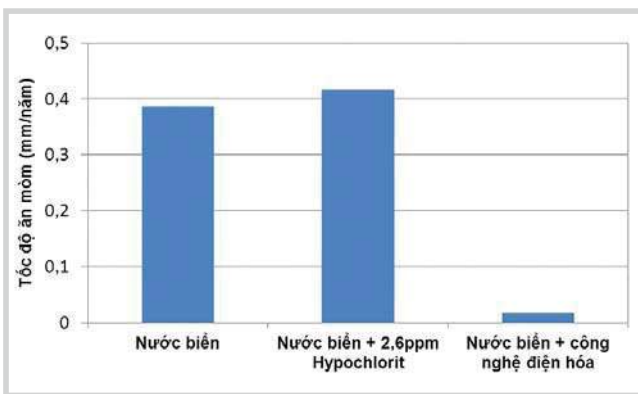
Hình 14. Sơ đồ hệ thiết bị mô phỏng chống đóng cặn và chống ăn mòn



Hình 15. Nồng độ ion đồng và nhôm theo thời gian tại mật độ dòng điện khác nhau trong quá trình thử nghiệm chống đóng cặn bằng công nghệ điện hóa

(4). Dưới tác dụng của dòng điện anode, các ion đồng và nhôm được hòa tan và cung cấp ion đồng và ion nhôm cho nước biển cho phép diệt khuẩn, chống bám cặn và chống ăn mòn cho đường ống.

Sử dụng các mẫu coupon để đánh giá khả năng chống ăn mòn và chống đóng cặn vô cơ của hệ thống. Mẫu thép coupon được nối với cực âm của biến áp chỉnh lưu và được theo dõi tốc độ ăn mòn và khả năng chống bám cặn trong nước biển tại nhiệt độ 40°C và lưu lượng dòng chảy 30l/phút bằng phương pháp khối lượng và quan sát hình thái



Hình 16. Tốc độ ăn mòn trung bình của các mẫu coupon sau 15 ngày thử nghiệm

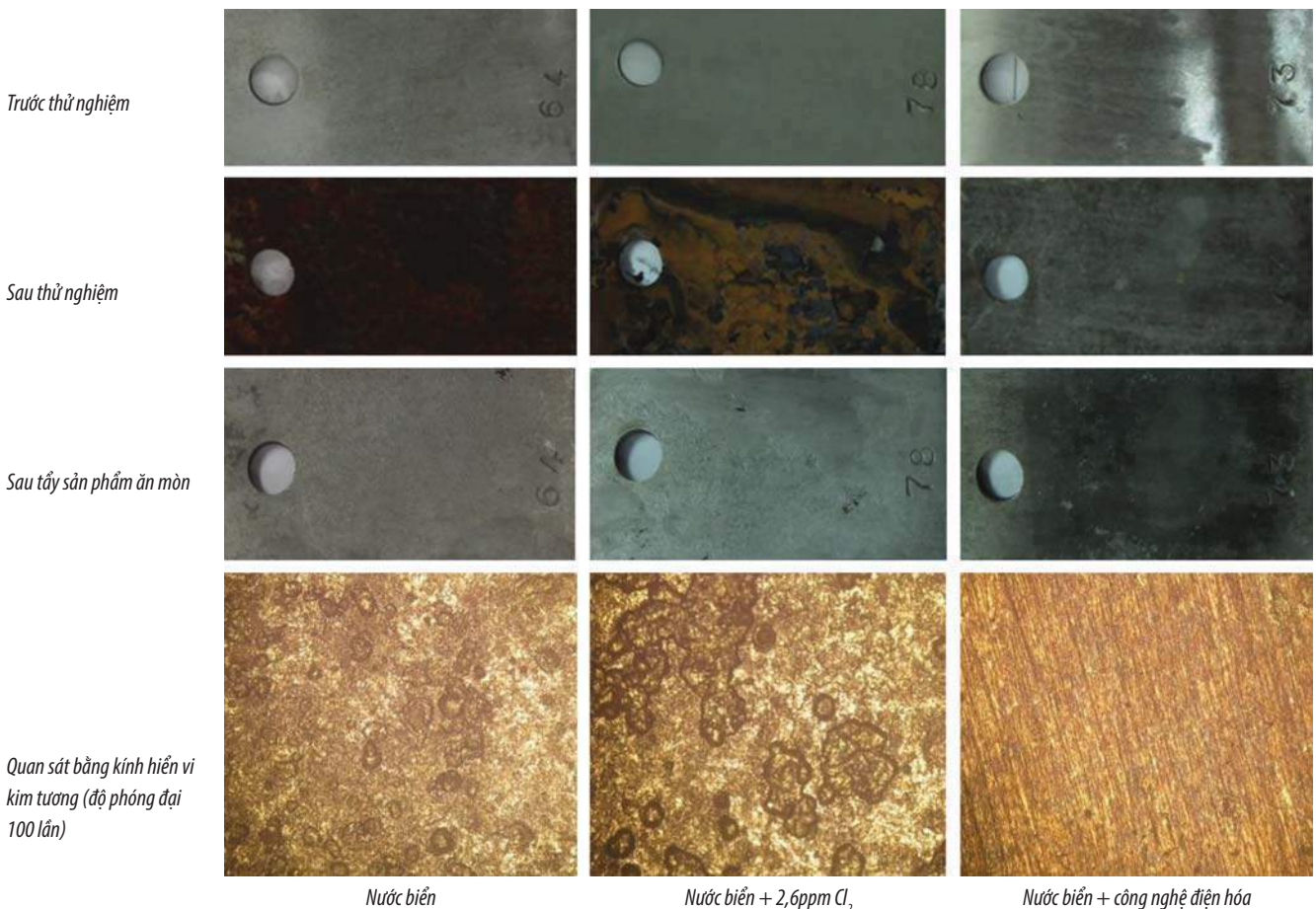
học bề mặt trước và sau thời gian thử nghiệm. Ngoài ra, các mẫu nước biển nhân tạo được lấy và phân tích hàm lượng đồng và nhôm theo thời gian cho phép đánh giá hiệu quả chống đóng cặn.

Để so sánh khả năng chống bám cặn và chống ăn mòn bằng công nghệ điện hóa với công nghệ truyền thống, thử nghiệm tương tự trong cùng điều kiện đã được tiến hành trong hệ thiết bị pilot nhưng không có dòng điện chạy qua và nước biển nhân tạo được bơm hóa phẩm hypochlorite với nồng độ chlorine 2,6ppm.

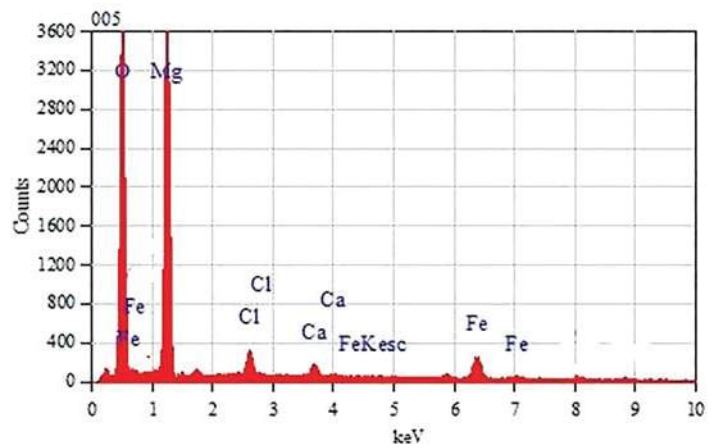
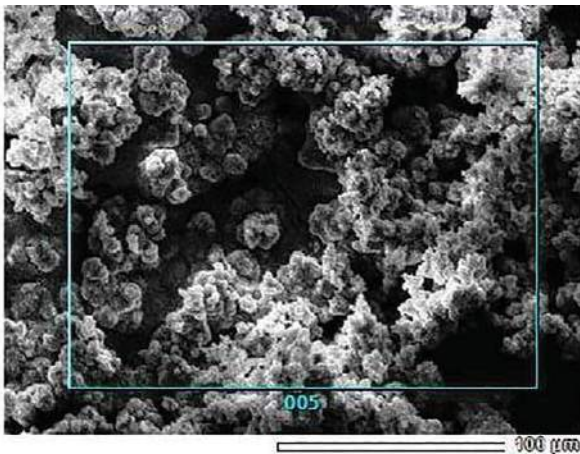
Kết quả phân tích nồng độ các ion kim loại trong nước biển trong quá trình thử nghiệm công nghệ điện hóa chống bám cặn trên hệ thiết bị pilot theo thời gian cho kết quả như Hình 15.

Kết quả thử nghiệm trên hệ thống pilot cho thấy với mật độ dòng điện qua điện cực đồng $i_{Cu} \geq 1,2mA/cm^2$ và mật độ dòng điện qua điện cực nhôm $i_{Al} \geq 1,5mA/cm^2$ cho nồng độ các ion đồng ổn định tại giá trị $\geq 12,5\mu g/l$ và nồng độ các ion nhôm ổn định tại giá trị $\geq 4\mu g/l$ sau khoảng 25 phút thử nghiệm.

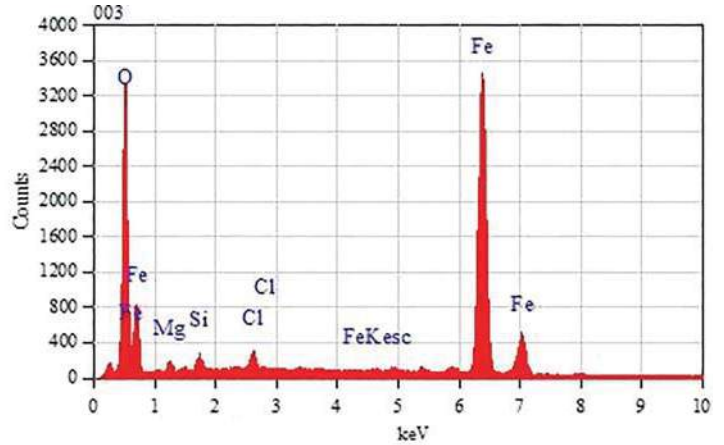
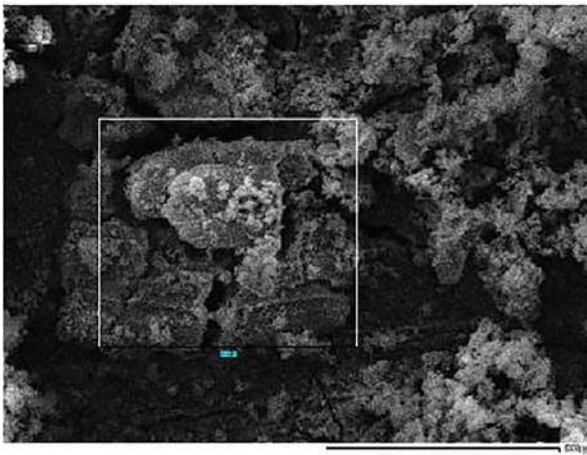
Tốc độ ăn mòn trung bình của các mẫu coupon sau



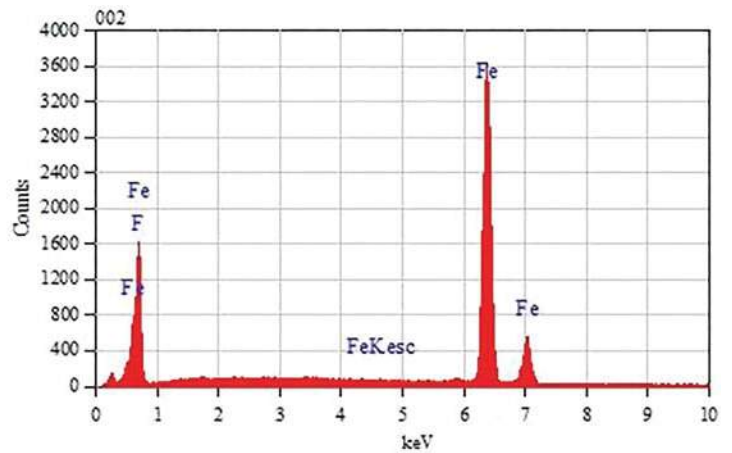
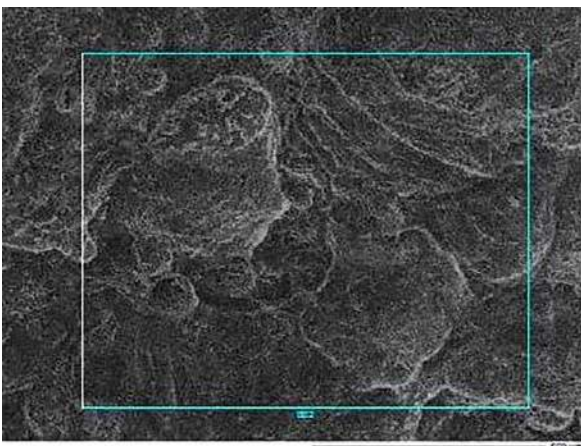
Hình 17. Bề mặt các mẫu thử nghiệm ăn mòn trên hệ thống pilot



Hình 18. Ảnh SEM và EDS trên bề mặt mẫu thử nghiệm trong nước biển



Hình 19. Ảnh SEM và EDS trên bề mặt mẫu thử nghiệm trong nước biển bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm



Hình 20. Ảnh SEM và EDS trên bề mặt mẫu thử nghiệm trong nước biển xử lý bằng công nghệ điện hóa

15 ngày thử nghiệm trong nước biển, nước biển bổ sung hóa phẩm hypochlorite nồng độ 2,6ppm và nước biển được xử lý bằng phương pháp điện hóa được thể hiện trên Hình 16.

Các kết quả thử nghiệm ăn mòn trên hệ thống pilot cho phép khẳng định sử dụng công nghệ điện hóa đã hạn chế đáng kể quá trình ăn mòn kim loại.

Hình thái học bề mặt của các mẫu coupon trước và sau khi thử nghiệm ăn mòn (Hình 17). Các mẫu được ngâm trong nước biển và nước biển bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm bị ăn mòn trên bề mặt, lớp sản phẩm ăn mòn có màu đỏ nâu; ảnh kính hiển vi kim tương với độ phóng đại 100 lần cho phép quan sát rõ các lỗ ăn mòn xuất hiện trên khắp bề mặt. Các mẫu coupon thử nghiệm trong quá trình xử lý cận bằng

phương pháp điện hóa có bề mặt đồng nhất, chưa xuất hiện hiện tượng ăn mòn.

Quan sát hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với phân tích thành phần bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) trên bề mặt các mẫu coupon sau thử nghiệm (Hình 18 - 20) khẳng định khả năng hạn chế ăn mòn và chống đóng cặn của công nghệ điện hóa. Các mẫu coupon thử nghiệm trong nước biển và nước biển bổ sung hypochlorite nồng độ 2,6ppm có lớp sản phẩm ăn mòn dày xốp trên bề mặt mẫu. Ngoài nguyên tố Fe của kim loại nền, trong thành phần sản phẩm ăn mòn còn chứa nguyên tố Mg, Ca chứng tỏ nguy cơ đóng cặn vô cơ trên bề mặt kim loại. Ngược lại, các mẫu coupon thử nghiệm trong quá trình xử lý bằng công nghệ điện hóa không xuất hiện sản phẩm ăn mòn, thành phần duy nhất trên bề mặt là Fe chứng tỏ kim loại chưa bị ăn mòn, chưa thấy hiện tượng đóng cặn trên bề mặt mẫu.

4. Kết luận

Công nghệ điện hóa sử dụng điện cực anode đồng và nhôm với mật độ dòng điện áp 1,2mA/cm² đối với đồng và 1,5mA/cm² đối với nhôm cho phép chống bám cặn và chống ăn mòn bên trong các đường ống dẫn nước

biển hiệu quả. Ưu điểm của phương pháp này là tạo ra các ion đồng và nhôm hoạt hóa trong nước biển ngay tại hiện trường với hệ thống trang thiết bị điện hóa gọn nhẹ, chi phí vận hành thấp, không gây ô nhiễm môi trường và không ảnh hưởng đến công nghệ của nhà máy, có thể thay thế cho phương pháp bơm hóa phẩm truyền thống.

Tài liệu tham khảo

1. E.Nebot, J.F.Casanueva, T.Casanueva, M.M.Fernández-Bastón, D.Sales. *In situ experimental study for the optimization of chlorine dosage in seawater cooling systems*. Applied Thermal Engineering. 2006; 26(16): p. 1893 - 1900.
2. ASTM International. *Standard practice for the preparation of substitute ocean water*. ASTM D1141-98. 2013.
3. ASTM International. *Standard test method for determination of corrosion and fouling tendency of cooling water under heat transfer conditions*. ASTM D4778-10. 2010.
4. ASTM International. *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*. ASTM G1-03. 2011.

Electrochemical technology against fouling and corrosion for seawater cooling system

Nguyen Thi Le Hien, Le Thi Hong Giang
 Nguyen Xuan Truong, Phan Cong Thanh
 Vietnam Petroleum Institute
 Email: hienntl@vpi.pvn.vn

Summary

Electrochemical technology against fouling and corrosion uses an impressed current on copper and aluminum anode pairs. Under the effect of direct current, the copper ions are released slowly with a very small concentration, which can effectively prevent the growth of marine organisms and control the fouling process inside the pipeline and device systems. Besides, the aluminum ions are released into sea water to form hydroxide, which creates floc and will cover the internal surfaces of pipes to suppress settling and corrosion. The obtained study results show that with a current density of 1.25mA/cm² for copper anode and 1.5mA/cm² for aluminum anode, the seawater cooling system can be effectively protected against bio-fouling and corrosion.

Key words: Electrochemical technology, anti-fouling, anti-corrosion.