

THỬ NGHIỆM ANOT MAGNETITE TRONG HỆ THỐNG BẢO VỆ ĐIỆN HÓA CHỐNG ĂN MÒN VỎ THÉP TÀU BIỂN

NGUYỄN TRỌNG HIỆP⁽¹⁾, NGUYỄN HỒNG DUY⁽¹⁾, LƯU PHƯƠNG MINH⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hệ thống bảo vệ catot dòng điện ngoài gồm bộ nguồn một chiều và các anot kết nối với cực dương, kết cấu thép cần bảo vệ (catot) được kết nối với cực âm của nguồn điện, hệ thống hoạt động tạo ra sự phân cực catot cho kết cấu thép trong môi trường điện ly ở mức độ phù hợp với mục đích chống ăn mòn kim loại, làm tăng tuổi thọ của kết cấu [1].

Bảo vệ catot được áp dụng trong chống ăn mòn cho đường ống và bồn bể ngầm, các kết cấu thép và bê tông cốt thép vùng biển, tàu thủy, cầu cảng, hệ thống đường cáp ngầm... [2]. Bảo vệ catot mang tính chọn lọc: Dòng bảo vệ tác động tập trung tại những khu vực bề mặt kim loại có nguy cơ phá hủy cục bộ lớn nhất, có tác động liên tục, lâu dài và ổn định, có thể điều chỉnh chế độ bảo vệ phù hợp với thay đổi của môi trường [3].

Anot là thành phần chính, quyết định hiệu quả hoạt động của hệ thống bảo vệ catot. Có nhiều loại vật liệu anot, tuy nhiên các loại anot trơ với kích thước nhỏ gọn, tuổi thọ cao ngày càng thể hiện rõ ưu thế và triển vọng sẽ thay thế hoàn toàn các vật liệu anot tan. Trong thời gian qua, nhóm nghiên cứu tại Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga đã nghiên cứu chế tạo loại anot trơ trên cơ sở vật liệu oxit sắt từ (magnetite - Fe_3O_4), bước đầu thử nghiệm trong phòng thí nghiệm cho kết quả tốt. Tuy nhiên, việc thử nghiệm anot trong điều kiện thực tế có ý nghĩa quan trọng trong đánh giá khả năng hoạt động của anot hay xác định điều kiện sử dụng trong môi trường có nhiều tính chất hóa - lý phức tạp. Mục tiêu của nghiên cứu này nhằm đánh giá tốc độ tiêu hao vật liệu, khả năng phát dòng của anot magnetite trong điều kiện biển thực tế và khả năng bảo vệ kết cấu dựa vào độ giảm điện thế của kết cấu theo tiêu chuẩn bảo vệ catot.

2. THỬ NGHIỆM

2.1. Thử nghiệm phân cực xác định tốc độ tiêu hao vật liệu anot

Tiến hành thí nghiệm phân cực anot magnetite, bề mặt làm việc 1 cm^2 trong dung dịch điện ly NaCl 35‰ với thể tích 3,5 lít, catot là điện cực Fe-Si-Cr. Chế độ ổn dòng, giới hạn điện áp: $U_{\text{lim}} = 10 \text{ V}$, $I (\text{const.}) = 100 \text{ mA}$ (tương đương với mật độ dòng anot là 1.000 A/m^2).

Tính toán tốc độ ăn mòn theo tổn thất khối lượng và tổn thất theo chiều sâu theo công thức [4]:

$$\rho = \frac{m_0 - m_1}{S.t} \text{ (g/cm}^2\text{.ngày đêm)} \text{ và } P = 3650 \frac{\rho}{d} \text{ (mm/năm)}$$

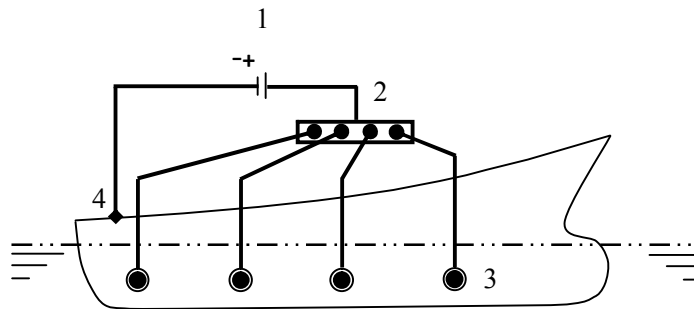
Trong đó: ρ - Tốc độ ăn mòn tính theo tổn thất khối lượng ($\text{g/cm}^2\text{.ngày đêm}$)

- P - Tốc độ ăn mòn tính theo tổn thất chiều sâu (mm/năm)
 m_0 - Khối lượng mẫu trước khi thí nghiệm (g)
 m_1 - Khối lượng mẫu sau khi thí nghiệm (g)
S - Diện tích bề mặt làm việc của anot (cm^2)
t - Thời gian thí nghiệm (ngày đêm)
d - Khối lượng riêng vật liệu anot (g/cm^3)

2.2. Sơ đồ lắp đặt hệ thống bảo vệ catot trong điều kiện thực

2.2.1. Sơ đồ lắp đặt hệ thống bảo vệ catot

Kết cấu thép hoặc vỏ tàu (catot) được nối với cực âm của nguồn điện một chiều, còn anot được nối với cực dương (hình 1). Khi hệ thống hoạt động, nguồn điện sẽ cung cấp dòng điện một chiều điều khiển điện áp của catot (so với điện cực so sánh) đến một giá trị phù hợp với tiêu chuẩn bảo vệ catot, khi đó kết cấu thép hoặc vỏ tàu sẽ được bảo vệ chống ăn mòn điện hóa.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống bảo vệ catot cho vỏ tàu trong môi trường biển

- 1: Nguồn điện một chiều
- 2: Bộ shunt chia dòng
- 3: Anot
- 4: Vỏ tàu (catot) kết nối với cực âm của nguồn điện một chiều.

2.2.2. Điều kiện môi trường biển Nha Trang

Số liệu hóa - lý của môi trường biển Nha Trang đo tại Trạm Thử nghiệm Đàm Báy, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga ngày 23/12/2013:

- Nhiệt độ nước biển, $^{\circ}\text{C}$: 24,6
- Độ mặn nước biển, ‰: 33
- Oxy hòa tan, mg/l: 6,1
- Độ dẫn điện, S/m: 4,7 ÷ 4,9
- pH: 7,4

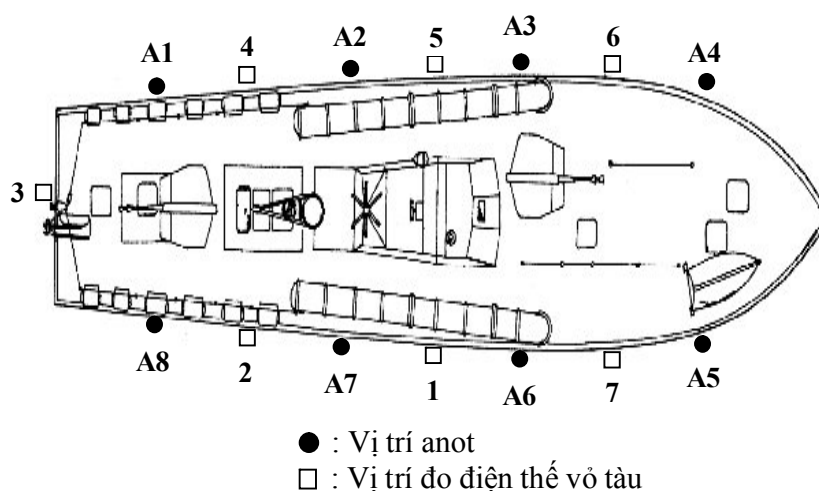
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Xác định các thông số của hệ thống

- Tàu có diện tích phần vỏ tàu ngập nước $\sim 300 \text{ m}^2$, vỏ tàu sử dụng hệ sơn acrylic 4 lớp.

- Mật độ dòng bảo vệ: Mật độ dòng định mức khi thiết kế hệ thống 10 mA/m^2 . Như vậy dòng bảo vệ cho toàn bộ phần kết cấu ngập nước là: $300 \times 10 \times 1,25 = 3.750 \text{ mA}$ (trong đó 1,25 là hệ số phân bố dòng) [5].

- Xác định số lượng anot: Qua nghiên cứu và thử nghiệm trong phòng thí nghiệm cho thấy anot magnetite có mật độ dòng đạt tới 1.000 A/m^2 [6], như vậy để đáp ứng nhu cầu dòng bảo vệ cần 02 anot. Tuy nhiên để đánh giá khả năng phát dòng của anot và căn cứ theo điều kiện thực tế chúng tôi sử dụng 08 anot bố trí hai bên mạn tàu như hình 2. Thông số anot: Mật độ dòng định mức 1.000 A/m^2 , dòng anot đơn: 2 A ; Bề mặt làm việc: $\sim 20 \text{ cm}^2$; Kích thước ngoài: $45 \times 82 \text{ mm}$.



Hình 2. Sơ đồ vị trí lắp đặt anot và vị trí đo điện thế catot

- Xác định thông số đầu ra của nguồn điện một chiều: Sử dụng bộ nguồn một chiều 30 VDC, 20 A và bộ chia tải có 10 nhánh shunt để kiểm tra dòng trên mỗi nhánh anot. Chế độ điều khiển: ổn dòng, giới hạn điện áp.

- Liên kết catot: Tiết diện dây kết nối catot tính toán theo định mức 3 A/mm^2 , dòng nhu cầu ở trên là $3,75 \text{ A}$, sử dụng dây cáp điện CV $3,5 \text{ mm}^2$ là đảm bảo kết nối và an toàn cho hệ thống.

- Điện cực so sánh: Điện cực so sánh Ag/AgCl công nghiệp, Harco (USA).

3.2. Vận hành hệ thống

- Kiểm tra các liên kết đảm bảo kết nối điện tốt.

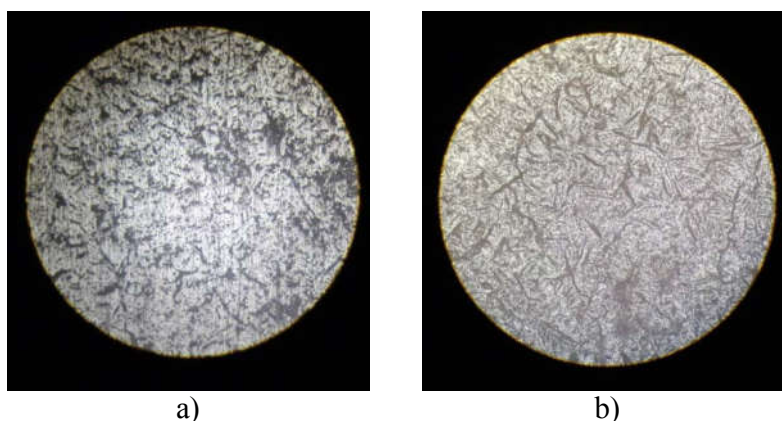
- Chế độ vận hành: Chế độ điều khiển ổn dòng và giới hạn điện áp (10 V), dòng tổng được cài đặt tăng $0,5 \text{ A}$ sau mỗi 02 giờ, điện thế catot được đo sau khi cài đặt và áp dòng 01 giờ.

3.3. Kết quả xác định tốc độ tiêu hao vật liệu anot

Tiến hành phân cực anot magnetite với các điều kiện như trình bày trong mục 2.1 với thời gian $t = 188$ giờ (7 ngày đêm), với khối lượng riêng vật liệu anot $d_{\text{trung bình}} = 4,5$ (g/cm³), kết quả tính toán tốc độ ăn mòn theo tổn thất khối lượng và tổn thất theo chiều sâu trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả tính toán tốc độ ăn mòn anot magnetite

Giá trị \ Mẫu	M1	M2	M3	Trung bình
m_0 (g)	34,3184	33,1550	30,5300	
m_1 (g)	34,3169	33,1542	30,5296	
ρ (g/cm ² .ngày đêm)	$21,4 \cdot 10^{-5}$	$11,4 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$12,5 \cdot 10^{-5}$
P (mm/năm)	0,17	0,09	0,05	0,10
P (Kg/A.năm)	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$



Hình 3. Ảnh chụp bề mặt mẫu anot trước a) và sau khi thí nghiệm b) độ phóng đại 100X

Kết quả tốc độ ăn mòn trung bình 0,10 mm/năm tương đương với tốc độ ăn mòn xác định qua kết quả đo đường cong phân cực Tafel thực hiện trên thiết bị Solartron SI 1280B và tính toán dựa trên phần mềm CorrWare-Electrochemistry. Phép đo đường cong phân cực được thực hiện trong dung dịch NaCl 35‰, điện cực làm việc là mẫu anot magnetite, điện cực đối là Pt, điện cực so sánh loại calomel bão hòa, tốc độ quét thế là 0,5 mV/giây cho thấy tốc độ ăn mòn trung bình của các mẫu thử là 0,08 mm/năm [6].

So sánh với loại anot magnetite công nghiệp của một số hãng như Swedish Magnetite Technology, Stuart Steel Protection... có tốc độ tiêu hao $20 \cdot 10^{-3}$ kg/A.năm ở mật độ dòng từ $120 \div 600$ A/m² [7] cho thấy sản phẩm anot nghiên cứu có tốc độ tiêu hao thấp hơn và gần tương đương với các loại anot trơ Ti/Pt ; Ti, Nb/MMO. Tốc độ tiêu hao của loại anot trơ xấp xỉ $10^{-5} \div 10^{-6}$ kg/A.năm tùy thuộc vào điều kiện sử dụng [7, 8]. Trong điều kiện sử dụng thực tế nếu anot magnetite hoạt động ở mật độ dòng thấp hơn thì tốc độ tiêu hao sẽ còn thấp hơn nữa.

Hình ảnh chụp bề mặt mẫu anot trước và sau khi thí nghiệm cho thấy bề mặt anot không có biến đổi đáng kể.

3.4. Kết quả thử nghiệm trong điều kiện thực tế

Kết quả thử nghiệm anot magnetite trong thực tế được trình bày trong các bảng 2, 3, 4, 5 và đồ thị quan hệ I_{anot} và $E_{\text{catot-RE (Ag/AgCl)}}$ hình 4.

Bảng 2. Thông số đầu vào và đầu ra của hệ thống

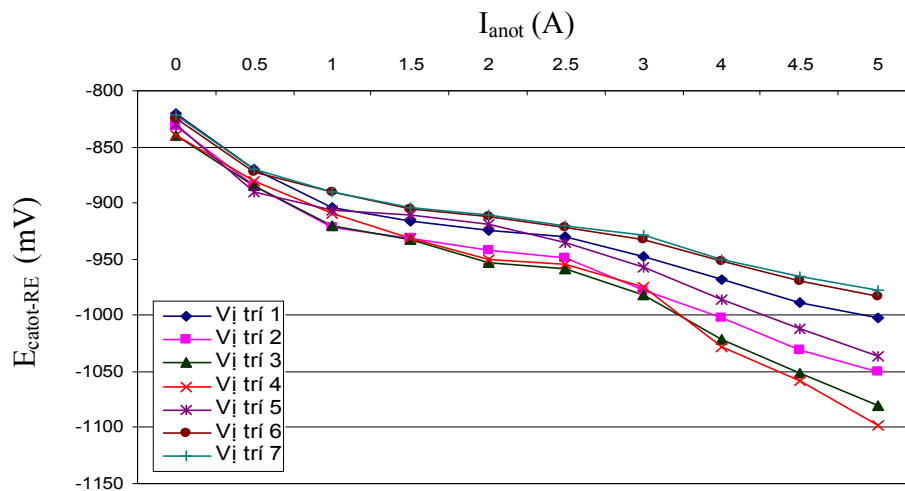
U_{set}, V	10,0										
I_{set}, A	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
U_{out}, V	0	4,6	4,7	4,9	4,9	5,5	6,5	7,0	7,5	7,9	8,2
I_{out}, A	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Kết quả trong bảng 3 cho thấy rằng điện thế của vỏ tàu trước khi cấp dòng dao động từ -840 mV đến -820 mV là do vỏ tàu đã được gắn anot hy sinh và được bảo vệ của 4 lớp sơn phủ, tuy nhiên mục đích của thử nghiệm chỉ là đánh giá khả năng phát dòng của anot trong môi trường nước biển, tương tự như khi gắn vào vỏ tàu.

Bảng 3. Điện thế của catot tại các vị đo (Điện cực so sánh Ag/AgCl)

$I_{\text{anot}} (\text{A})$		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5	5,0
$E_{\text{catot-RE (mV)}}$	Vị trí 1	-820	-870	-904	-916	-925	-930	-947	-968	-989	-1003
	Vị trí 2	-832	-885	-922	-931	-942	-949	-978	-1002	-1031	-1050
	Vị trí 3	-840	-885	-920	-933	-953	-958	-982	-1022	-1052	-1080
	Vị trí 4	-839	-881	-909	-931	-950	-955	-975	-1028	-1059	-1098
	Vị trí 5	-830	-890	-906	-911	-919	-936	-957	-986	-1012	-1036
	Vị trí 6	-825	-873	-890	-905	-912	-921	-932	-952	-969	-983
	Vị trí 7	-822	-870	-890	-904	-911	-920	-929	-950	-965	-978

Khi hệ thống bảo vệ catot hoạt động, điều kiện có áp dòng ngoài, thì độ giảm điện thế của catot tương đối đều. Chứng tỏ rằng, hệ thống bảo vệ catot đã có tác dụng bảo vệ tốt, sự phân cực catot xảy ra ở tất cả các vị trí đo. Sau 24 giờ độ giảm điện thế lớn nhất ở vị trí 4 (-259 mV) và thấp nhất ở vị trí 7 (-156 mV). Theo tiêu chuẩn Hệ thống chống ăn mòn (TCVN 6170-8:1999) [5] điện thế bảo vệ cho bề mặt thép trong nước biển với điện cực so sánh Ag/AgCl là $-800 \div -1.050$ (mV). Khi tăng cường độ dòng tổng đến 4,5 A điện thế đo được tại các vị trí 3 và 4 tương đương với các điện thế -1.052, -1.059 mV và khi dòng tổng tăng lên 5A điện thế đo được tại các vị trí 2, 3 và 4 tương đương với các điện thế -1.050, -1.080 và -1.098 mV. Các giá trị này bắt đầu vượt quá giới hạn âm của điện thế bảo vệ cho phép, khi đó sẽ thúc đẩy phản ứng $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$, khí hydro phá hủy bề mặt lớp phủ và làm giòn kết cấu (hiện tượng giòn hydro), ngoài ra phản ứng khử mồi sẽ làm tiêu tốn thêm cường độ dòng áp đặt. Do vậy, dòng ngoài thích hợp cho vỏ tàu cụ thể này khi đã có sẵn anốt hy sinh chỉ nên nhỏ hơn 4,0 A.



Hình 4. Đồ thị quan hệ I_{anot} và $E_{catot-RE}$ (Ag/AgCl).

Kỹ thuật đo ngắt dòng (instant off) được nhóm đề tài thực hiện nhằm đánh giá mức độ chênh lệch điện thế tại các vị trí khác nhau của kết cấu. Khi phân cực ở cường độ dòng 3,5A, ngắt dòng và đo điện thế vỏ tàu. Kết quả đo được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đo điện thế vỏ tàu ở chế độ ngắt dòng

I tổng (A)	E _{catot-RE} (mV)						
	Vị trí 1	Vị trí 2	Vị trí 3	Vị trí 4	Vị trí 5	Vị trí 6	Vị trí 7
3,5	-919	-920	-920	-920	-916	-913	-916

Kết quả đo cho thấy điện thế tại các vị trí là gần như nhau: $-913 \div -920$ mV. Như vậy, sự chênh lệch điện thế tại các vị trí khác nhau của vỏ tàu là không đáng kể.

Nhằm đánh giá khả năng phát dòng của anot, tiến hành đo cường độ dòng trên các nhánh anot khi tăng cường độ dòng tổng lên 9,0 A. Kết quả thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5. Cường độ dòng điện trên các nhánh anot

Nhánh Anot	Anot 1	Anot 2	Anot 3	Anot 4	Anot 5	Anot 6	Anot 7	Anot 8	Dòng tổng
I (A)	1,5	1,2	1,1	0,7	0,8	1,0	1,3	1,4	9,0

Khi áp dòng tổng 9,0 A thì cường độ dòng ở anot 1 và anot 8 cao nhất (1,5 và 1,4 A), gấp đôi cường độ dòng tại các vị trí 4 và vị trí 5 (0,7 và 0,8 A). Anot 1 và anot 8 ở vị trí đuôi tàu, nơi có kết cấu chân vịt và bánh lái, nên điện trở mạch ngoài tại vị trí này là thấp nhất do đó dòng điện tại anot 1 và 8 được ưu tiên hơn. Cường độ dòng lớn nhất của anot 1 đạt 1,5 A, tương đương với mật độ dòng anot là ~ 764 A/m². So sánh với các chủng loại vật liệu anot công nghiệp khác mật độ dòng anot là tương đối cao. Kiểm tra sau thử nghiệm cho thấy bề mặt anot nguyên vẹn, không xảy ra hiện tượng ăn mòn trên bề mặt.

4. KẾT LUẬN

- Kết quả thử nghiệm xác định tốc độ tiêu hao trong phòng thí nghiệm với mật độ dòng 1.000 A/m² cho thấy sản phẩm anot có tốc độ tiêu hao nhỏ, nhỏ hơn một số sản phẩm anot magnetite công nghiệp và tương đương với một số loại anot trơ.

- Kết quả thử nghiệm thực tế trên vỏ tàu sắt neo đậu tại cảng cho thấy anot hoạt động tốt, độ giảm điện thế catot khi cấp dòng và ngắt dòng tương đối đều, đáp ứng yêu cầu bảo vệ. Mật độ dòng lớn của anot có thể đạt giá trị khá cao, giúp hạn chế số lượng anot cần thiết, thuận tiện cho lắp đặt và sử dụng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TQSA 1241:2006, *Hệ thống bảo vệ điện hóa chống ăn mòn vỏ thép tàu biển khi neo đậu*, Yêu cầu chung về thiết kế, lắp đặt và vận hành, Hà Nội, 2008.
2. Phan Lương Cầm, Hoàng Thị Bích Thủy, *Chống ăn mòn cho công trình thép và bê tông cốt thép bằng phương pháp bảo vệ catot*, Hội thảo Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại, TP. HCM, 1997, tr.7-16.

3. James B. Bushman, *Corrosion and cathodic protection theory*, Bushman & Associates Inc., Medina, Ohio, USA, 2010.
4. Trịnh Xuân Sén, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, NXB ĐHQG Hà Nội, 2006.
5. TCVN 6170-8:1999, *Công trình biển cố định, Kết cấu, Phần 8, Hệ thống chống ăn mòn*, NXB Xây dựng, Hà Nội, 2001.
6. Nguyễn Hồng Dư, Lưu Phương Minh, Nguyễn Trọng Hiệp, *Khảo sát một số tính chất điện hóa của anot magnetit được chế tạo theo phương pháp luyện kim bột*, Tạp chí KH&CN Nhiệt đới, Số 1, 12/2012.
7. W. Von Baeckmann, W. Schwenk and W. Prinz, *Handbook of cathodic corrosion protection, Theory and practice of electrochemical protection processes*, third edition, 1997, p.209-214.
8. Ngô Quốc Quyền & cs., *Nghiên cứu độ bền ăn mòn của hợp kim bằng phương pháp phổ tổng trở điện hóa*, Tạp chí Hóa học, 2003, 41, tr.6-12.

SUMMARY

TESTING OF MAGNETITE ANODE USED IN THE ELECTROCHEMICAL SYSTEM TO PREVENT CORROSION OF STEEL HULL IN SEAWATER

The paper presents the testing results of magnetite anode used in the impressed current cathodic protection system to prevent corrosion of steel hull in the seawater at Nha Trang bay. Testing results for steel hull with an submerged area of $\sim 300 \text{ m}^2$ in seawater showed that anodic current reached $0.7 \div 1.5 \text{ A}$, the largest anodic current density reached $\sim 764 \text{ A/m}^2$, the voltage shift of hull is from -156 mV to -259 mV . The voltage of the hull compared to Ag/AgCl reference electrode meets cathodic protection standards in the seawater.

Từ khóa: Anot magnetite, bảo vệ catot dòng điện ngoài, chống ăn mòn, magnetite anode, the impressed current cathodic protection, corrosion.

Nhận bài ngày 24 tháng 3 năm 2014

Hoàn thiện ngày 28 tháng 9 năm 2014

⁽¹⁾ Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

⁽²⁾ Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh