

KẾT QUẢ ỨNG DỤNG BAN ĐẦU THIẾT BỊ CHỐNG HÀ BÁM TRONG MÔI TRƯỜNG BIỂN NHIỆT ĐỚI

NGUYỄN NHƯ HƯNG ⁽¹⁾, ĐỒNG VĂN KIÊN ⁽¹⁾, LÊ HỒNG QUÂN ⁽¹⁾,
NGUYỄN VĂN CHI ⁽¹⁾, MAI VĂN MINH ⁽¹⁾, NÔNG QUỐC QUẢNG ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong ngành hàng hải, bám bẩn sinh học (hà bám) lên thân vỏ tàu thuyền dưới vạch mớn nước làm tăng tiêu hao nhiên liệu, giảm hiệu suất điều khiển và tăng chi phí bảo dưỡng kỹ thuật [1, 2]. Đối với các đường ống nước biển (ví dụ như hệ thống làm mát), hà bám còn gây giảm kích thước đường ống, tăng độ nhám bề mặt, gây tắc cục bộ tại cửa van, chỗ thắt cổ chai hoặc góc ống dẫn tới suy giảm lưu lượng theo thiết kế [3]. Hà bám cũng gây ra ăn mòn vi sinh cho thép do các loại vi khuẩn khử sunphat, oxy hóa lưu huỳnh, oxy sắt-mangan... [4].

Quá trình hình thành quần thể sinh vật bám bẩn trên bề mặt vật liệu phụ thuộc 2 yếu tố cấu thành chính: số lượng các ấu trùng tiếp xúc với bề mặt và điều kiện cho chúng làm tổ và phát triển [5]. Một số phương pháp chống hà cho đường ống có thể kể đến như: ozon [6], clorin hóa [7, 8], siêu âm [9]... nhằm hạn chế hoặc/và một trong hai yếu tố trên. Nhiều báo cáo đã kết luận rằng, quá trình hình thành quần thể bám bẩn từ màng vi sinh (micro-organisms) đến các loài kích thước lớn (macro-organisms) diễn ra trong 4 giai đoạn cơ bản và lớp màng vi sinh vật tạo ra môi trường dinh dưỡng và độ bám dính bề mặt cho nhóm sinh vật có kích thước lớn hơn sinh sống và phát triển [10-13].

Với mục đích hạn chế ăn mòn vi sinh cho thép, gần đây công nghệ điện hóa sử dụng dòng điện áp đặt với điện cực anode đồng đã được quan tâm nghiên cứu (Impressed Current Anti Fouling, viết tắt ICAF). H. Pratikno và cộng sự sử dụng phương pháp này với các chế độ điện phân khác nhau trong nước biển nhân tạo được cấy các chủng vi sinh điển hình [4, 14, 15]. Kết quả cho thấy, hiệu quả tiêu diệt các chủng vi sinh vật biển rất cao. Thời gian và dòng điện phân tăng dần tới tăng nồng độ ion đồng, tăng phần trăm tế bào vi sinh bị tiêu diệt [4, 14]. Mặt khác, ở chế độ dòng điện phân cao, nồng độ đồng lại giảm theo thời gian dài và theo từng chủng vi khuẩn thử nghiệm [15]. Ở trong nước, Nguyễn Thị Lê Hiền và cộng sự đã nghiên cứu áp dụng công nghệ này để chống bám cặn và ăn mòn cũng trong điều kiện nước biển nhân tạo có so sánh với [16]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở mật độ dòng 1,25 mA/cm² đối với anode đồng, 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.

Bài báo trình bày đặc tính điện hóa của điện cực đồng và hiệu quả chống hà bám của thiết bị chống hà (Marine Growth Prevent System) trong mô hình nước biển thực ở điều kiện tự nhiên có tính đến yếu tố dòng chảy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng thử nghiệm

Thiết bị chống hà nhập khẩu từ Công ty TNHH KC-Cathodic Pro Anti-fouling, Hàn Quốc. Thiết bị phù hợp với “Article 95” của Cơ quan hóa chất châu Âu quy định về danh sách các nhà cung cấp dịch vụ và hoạt chất được áp dụng. Thiết bị thuộc kiểu PT 11- Hoạt chất hỗ trợ hệ thống làm mát bằng chất lỏng.

Thiết bị và mô hình thử nghiệm như hình 1, gồm:

- Điện cực đồng (EC No:231-159-6, CAS No: 7440-50-8; độ tinh khiết >99%) hình trụ tròn (ϕ 82,25 x 400 mm);
- Bảng điều khiển cho phép áp dòng điện ngoài lên điện cực: $0,1 \div 2$ A;



Hình 1. Bảng điều khiển, điện cực đồng và mô hình thử nghiệm hiện trường

- Bơm chìm: Đạt max $5,5$ m³/giờ; Lưu lượng vào từng bể: $0,86$ m³/giờ.
- Hai bể composite, dung tích 200 L, một bể đặt điện cực đồng (bể chống hà) và một bể đối chứng.
- Các tấm kiểm tra để thử nghiệm mức độ bám bẩn sinh học trong hai bể và trong nước biển được chuẩn bị theo bộ TCVN 8785-1:2011.
- Hệ thống được đặt chế độ chạy tự động để đạt 8 giờ/ngày; Hệ thống sử dụng điện năng lượng mặt trời, chế độ chạy gián đoạn, tập trung nhiều hơn vào thời gian có nắng. Việc lựa chọn này cũng phù hợp với nghiên cứu cho rằng, hà bám và phát triển nhiều hơn vào ban ngày so với ban đêm [17, 18].
- Dòng áp đặt của thiết bị để đạt $1,2$ mA/cm²;

Nguyên tắc hoạt động: Nước biển từ bơm chìm được dẫn đều vào hai bể composite rồi theo hệ thống đường ống xả ra biển.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Sử dụng phương pháp đo thế mạch hở (OCP) theo thời gian, đo đường cong phân cực (E-I) để nghiên cứu đặc tính của anode đồng. Thí nghiệm được thực hiện trên AutoLab PGSTAT 204N với điện cực đối Pt, điện cực so sánh Ag/AgCl, đo trong nước biển tự nhiên;

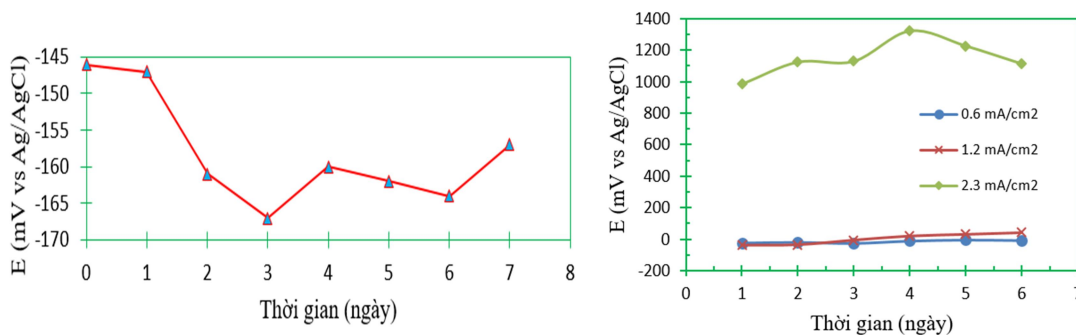
Mật độ dòng (0,6; 1,2; 2,3 mA/cm²) được áp vào điện cực đồng để khảo sát nồng độ ion đồng đạt được. Điện cực đối là mẫu thép Ct3 (50 x 100 x 1 mm) được chuẩn bị bề mặt theo ISO 8407-2009.

Nồng độ ion đồng được xác định bằng thiết bị quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ ICP-MS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính điện hóa của điện cực đồng trong nước biển tự nhiên

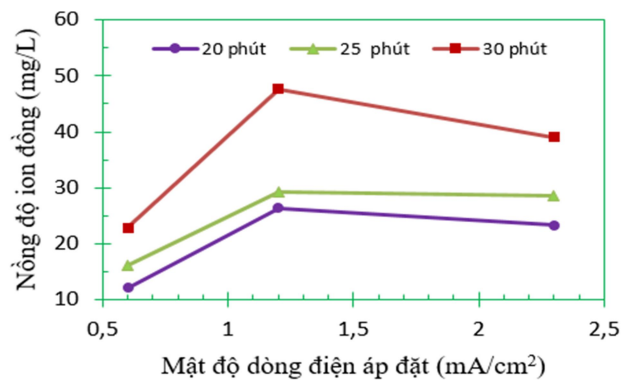
Thế mạch hở (hình bên trái) và giản đồ E-t ở các mật độ dòng khác nhau (bên phải) của điện cực đồng trong nước biển tự nhiên thể hiện trên hình 2. Đồ thị cho thấy, giá trị này có sự thay đổi nhất định theo thời gian nhưng ổn định trong khoảng từ -165 đến -155 mV.



Hình 2. Thế mạch hở và giản đồ E-t của điện cực đồng trong nước biển tự nhiên

Kết quả từ giản đồ E-t cho thấy, tương ứng với mỗi giá trị mật độ dòng điện điện cực điện thể xác lập một giá trị trị ổn định, tỷ lệ thuận với giá trị mật độ dòng điện. Có thể thấy, tại các giá trị mật độ dòng điện 0,6; 1,2 mA/cm² các giá trị điện thế thu được tiệm cận với thế ăn mòn của đồng. Điều này cho thấy ở các mật độ dòng này, hiệu quả hòa tan đồng sẽ rất cao. Ngược lại, mật độ dòng điện 2,3 mA/cm² nằm cách xa thế ăn mòn của đồng nên dễ dẫn tới phản ứng phụ là điện phân nước. Như vậy, có thể dự đoán, khi áp mật độ dòng điện tại giá trị 2,3 mA/cm² lên điện cực anode đồng, nồng độ ion đồng giải phóng có thể giảm so với tại 0,6; 1,2 mA/cm². Kết quả làm giảm hiệu suất của hệ (tốn điện, không hiệu quả).

Sự phụ thuộc của nồng độ ion đồng tạo ra ở các mật độ dòng khác nhau trong những khoảng thời gian khác nhau thể hiện trên hình 3. Tốc độ phản ứng quá trình hòa tan đồng tại điện cực đồng phụ thuộc vào cường độ dòng điện áp đặt và diện tích điện cực. Từ đồ thị ta thấy, ở các khoảng thời gian khác nhau, nồng độ ion đồng đạt được đều tăng khi tăng mật độ dòng từ 0,6 lên 1,2 mA/cm². Điều này có thể được giải thích trên cơ sở tăng tính hoạt hóa bề mặt mẫu đồng, hay nói cách khác, mật độ dòng tăng làm tăng khả năng trao đổi điện tích giữa bề mặt mẫu đồng và nước biển. Kết quả là nồng độ ion đồng được giải phóng cũng tăng lên. Tuy nhiên, tiếp tục tăng mật độ dòng áp đặt có thể không làm tăng nồng độ ion đồng mà thậm chí còn giảm. Điều này có thể được giải thích từ giản đồ E-t (hình 2).

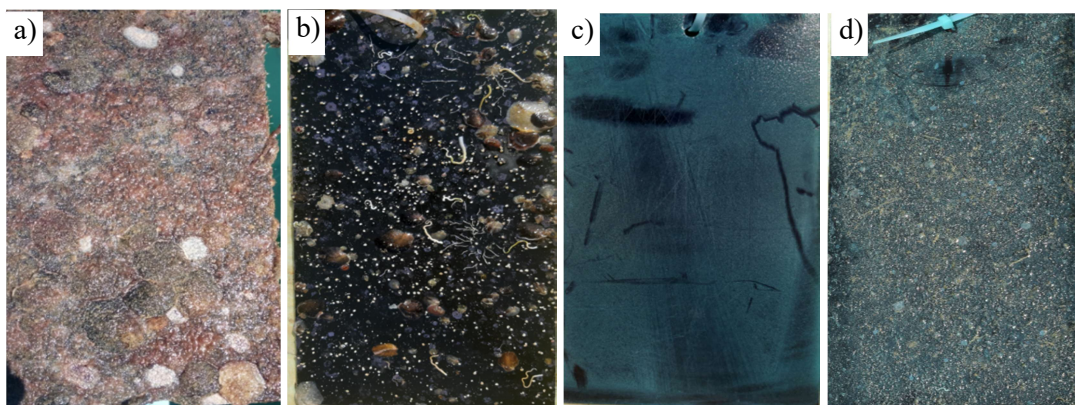


Hình 3. Biến thiên nồng độ đồng theo mật độ dòng áp đặt

Từ số liệu thực nghiệm về đặc tính điện hóa của điện cực đồng của thiết bị, dải mật độ dòng áp đặt hiệu quả nằm trong khoảng từ 0,6 lên 1,2 mA/cm². Kết quả này là cơ sở để thiết lập chế độ vận hành của thiết bị chống hà cho đường ống thử nghiệm mô phỏng tại hiện trường. Kết quả nghiên cứu của H. Pratikno và cộng sự đều cho thấy hiệu quả tiêu diệt một số chủng vi sinh rất cao trong dải mật độ dòng từ 0,6 đến 2,2 mA/cm² chỉ dưới 10 phút [4, 14, 15]. Nguyễn Thị Lê Hiền và cộng sự cũng chứng tỏ hiệu quả chống bám cặn trong 2 tuần với mật độ dòng áp đặt lên điện cực đồng là 1,25 mA/cm². Tuy nhiên, từ mô hình thử nghiệm trong nước biển tự nhiên, vi sinh vật bám bản có thể lên tới 2000 loài [19], thậm chí đến 4000 loài [20]. Từ đó, mật độ dòng điện 1,2 mA/cm² được lựa chọn trước hết để thử nghiệm hiệu quả chống hà trong điều kiện có dòng chảy của thiết bị theo thời gian dài tại hiện trường làm cơ sở cho việc điều chỉnh chế độ hiệu quả hơn và với các lưu lượng nước khác nhau cho từng đối tượng đường ống.

3.2. Hiệu quả chống hà bám của thiết bị

Ảnh chụp đại diện các mẫu thử nghiệm hiện trường thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Các mẫu sau 55 ngày thử nghiệm tự nhiên trong các điều kiện khác nhau

a - Mẫu thử nghiệm trong nước biển tự nhiên; b - Mẫu thử nghiệm trong bể đối chứng; c - Mẫu thử nghiệm trong bể chống hà; d - Mẫu thử nghiệm trong nước biển tự nhiên (28 ngày) rồi đưa vào trong bể chống hà.

Quan trắc các mẫu sau 55 ngày thử nghiệm cho thấy, mẫu trong nước biển tự nhiên và mẫu trong bể đối chứng đã bị hà bám và phát triển dày đặc trên bề mặt. Kết quả này khẳng định bể đối chứng đã tạo ra được môi trường cho hà bám và phát triển. Trạng thái bề mặt của 2 nhóm mẫu này cũng có sự khác biệt nhất định. Lớp màng vi sinh trên bề mặt mẫu thử nghiệm tự nhiên vẫn nhiều hơn so với trên bề mặt của mẫu trong bể đối chứng. Kết quả này có thể giải thích do điều kiện tự nhiên tạo ra môi trường thuận lợi nhất cho quần thể sinh vật bám và phát triển. Ngoài ra, có thể do dòng chảy mà bề mặt của mẫu trong bể đối chứng dễ bị rửa trôi nên nhìn cũng “sạch” hơn [5, 21]. Không có bám bản macro trên bề mặt mẫu trong bể thử nghiệm chống hà (hình 4c) và không thấy sự tăng trưởng của các cá thể bám bản macro trên bề mặt mẫu (hình 4d) cho thấy hiệu quả chống hà của thiết bị. Trạng thái bề mặt của cả 2 mẫu tương tự như trước khi đưa vào bể chống hà. Quan trắc các mẫu cũng cho thấy có lớp màng màu xanh trên bề mặt. Ion đồng được biết đến như là độc tố ứng dụng phổ biến trong các loại sơn chống hà [22, 23]. Gần đây, đồng cũng được ứng dụng ở dạng ion trong nước nhằm tiêu diệt số lượng lớn các chủng vi sinh biển trong quần thể bám bản [4, 14, 15]. Như vậy, hiệu quả chống hà của thiết bị thử nghiệm có thể đến từ hoặc/và hai nguyên nhân sau. Thứ nhất, ion đồng từ điện cực hòa vào nước biển khi nước lưu thông, sẽ tiếp xúc và tiêu diệt ấu trùng. Kết quả là hạn chế yếu tố thứ nhất cấu thành nên quần thể bám bản sinh học [5]. Thứ hai, ion đồng kết hợp với các gốc sunphat, gốc cacbonat trong nước biển để hình thành lên hợp chất của Cu^{2+} bám trên bề mặt mẫu. Hợp chất này giải thích cho lớp màng màu xanh trên bề mặt mẫu. Sự hình thành lớp màng này hạn chế yếu tố thứ hai cấu thành nên bám bản sinh học [5]. Tại Trạm nghiên cứu thử nghiệm biển, bám bản sinh học được báo cáo hình thành hàng tháng, nhiều hơn cả vào mùa khô với mức độ phủ lên đến 35 % [24]. Mẫu thử nghiệm (hình 4d) được đặt trong nước biển tự nhiên 28 ngày đã hình thành quần thể bám bản macro trên bề mặt. Tuy nhiên sau đó mẫu được đặt vào bể chống hà cho đến 55 ngày mà không có sự phát triển thêm về quần thể bám bản. Thực tế có thể thấy, quần thể bám bản sinh học được hình thành 28 ngày đó đã “chết”. Điều này cũng khẳng định ion đồng có thể tiêu diệt ngay cả các cá thể bám bản macro.

4. KẾT LUẬN

- Mật độ dòng điện áp đặt lên điện cực đồng quyết định đến khả năng điện phân ion đồng vào trong nước biển. Với điện cực đồng thử nghiệm, trong dải mật độ dòng từ 0,6 lên 1,2 mA/cm^2 , nồng độ đồng trong nước biển tỷ lệ thuận với dòng áp đặt. Đây là cơ sở để thiết lập chế độ áp làm việc cho hệ thống trong điều kiện thực

- Thiết bị chống hà M.G.P.S. có thể ứng dụng hiệu quả cho hệ thống làm mát trên tàu biển. Tuy nhiên cần phải tiếp tục thử nghiệm để xác định nồng độ ion đồng tối thiểu đủ để chống hà trong điều kiện khai thác thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M.P. Schultz, *Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering.*, Biofouling, 2007, **23**(5-6):331-41.
2. M.P. Schultz, J. a Bendick, E.R. Holm and W.M. Hertel, *Economic impact of biofouling on a naval surface ship.*, Biofouling, 2011, **27**(1):87-98.
3. Woods Hole Oceanographic Institute (WHOI), *The Effects of Fouling*, Marine Fouling and its Prevention, 1952, **580**:3-19.
4. H. Pratikno, H.S. Titah, Handyanu and G.R. Mahardhika, *Impressed Current Anti Fouling (ICAF) to Reduce Population of Chlorella Vulgaris Cause Bio Corrosion on AH36 Steel in Marine Environment*, E3S Web of Conferences, 2019, **125**:10-13.
5. WHOI (Woods Hole Oceanographic Institute), *Factors Influencing the Attachment and Adherence of Fouling Organisms (Marine Fouling and Its Prevention)*, George Banta Publishing Co., 1952, **580**:230-240.
6. Y. Ikegami and K. Urata, *Antifouling Technology for Seawater Intake Pipes of OTEC using Ozonation*, 2006, **4**:337-342.
7. S. Rajagopal, G. Van Der Velde, M. Van Der Gaag and H.A. Jenner, *How effective is intermittent chlorination to control adult mussel fouling in cooling water systems?*, Water Research, 2003, **37**(2):329-338.
8. H.J.G. Polman, M.C.M. Bruijs, F. Calneggia and H.A. Jenner, *Optimisation chlorination strategy cooling water system Verve Energy 's Cockburn and Kwinana power plants Optimisation chlorination strategy cooling water system Verve Energy 's Cockburn and Kwinana power plants*, 2008, tr. 1-10.
9. S.F. Guo *et al.*, *Effect of ultrasound on cyprids and juvenile barnacles*, Biofouling, 2011, **27**(2):185-192.
10. S. Abarzua and S. Jakubowski, *Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. 1. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling*, Marine Ecology Progress Series, 1995, **123**(1-3):301.
11. Maki J., *Biofouling in the marine environment. In: Bitton H, editor. Encyclopedia of environmental microbiology. New York: Wiley & Sons*, 2002, tr. 610-619.
12. D.I. Walker, *Biofouling and its control for in situ lab-on-a-ship marine environmental sensors*, Thesis Doctor of Philosophy, University of Southampton, 2012.
13. P. Taylor *et al.*, *Biofouling : The Journal of Bioadhesion and Biofilm Review - Interactions between diatoms and stainless steel : focus on biofouling and biocorrosion*, Biofouling, 2012, tr.37-41.

14. H. Pratikno, H. Sulistiyaning Titah and M. Danesto Rizky Mauludin, *System Impressed Current Anti Fouling (ICAF) against micro fouling (Bacteria) on ship's cooling system*, MATEC Web of Conferences, 2018.
15. H. Pratikno, H.S. Titah, Handayanu, *Reduction of microalgae by copper ion in impressed current anti fouling system for biofouling prevention in saline environment*, Journal of Ecological Engineering, 2020, **21**(2):80-88.
16. Nguyễn Thị Lê Hiền, Lê Thị Hồng Giang, Nguyễn Xuân Trường và Phan Công Thành, *Nghiên cứu đánh giá hiệu quả công nghệ điện hóa nhằm chống bám cặn và chống ăn mòn cho hệ thống làm mát bằng nước biển*, Công nghệ - Công trình dầu khí, 2016, **1**:74-85.
17. J.H. Gregg, *Background illumination as a factor in the attachment of barnacle cyprids*, Biological Bulletin, 1945, **88**(1):44-49.
18. C.M. Weiss, *The Effect of Illumination and Stage of Tide on the Attachment of Barnacle Cyprids*, Biological Bulletin, 1947, **93**(3):240-249.
19. WHOI (Woods Hole Oceanographic Institute), *Marine Fouling and Its Prevention*, 1952.
20. C.D. Anderson, J.E. Hunter, *Whiter Antifouling Paints After TBT?*, NAV2000 Conference Proceedings, Venice, September 2000.
21. F.G.W. Smith, *Effect of water currents upon the attachment and growth of barnacles*, The Biological Bulletin, 1946, **90**(1):51-70.
22. WHOI (Woods Hole Oceanographic Institute), *The Testing of Antifouling Paints (Marine Fouling and Its Prevention)*, 1952, tr. 331-348.
23. D.M. Yebra, S. Kiil and K. Dam-Johansen, *Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*, Progress in Organic Coatings, 2004, **50**(2):75-104.
24. Nguyễn Văn Chi, Đồng Văn Kiên, Bùi Bá Xuân, Mai Văn Minh và Lê Hồng Quân, *Khảo sát bám bẩn hệ Macro theo độ sâu và thời gian tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm biển Đầm Báy*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Nhiệt đới, 2018, **16**:59-65.

Nhận bài ngày 09 tháng 6 năm 2020

Phản biện xong ngày 26 tháng 6 năm 2020

Hoàn thiện ngày 30 tháng 6 năm 2020

⁽¹⁾ Chi nhánh Ven Biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga