

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SINH VẬT BẮM BẮN TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIỂN TỚI HIỆU QUẢ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PROTECTOR

MAI VĂN MINH, LÊ THỊ MỸ HIỆP, PHAN BÁ TỬ

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường nước biển bằng protector đã được công bố lần đầu tiên vào năm 1820 [9] và ngày càng trở lên phổ biến, vì so với bảo vệ bằng dòng điện ngoài [1], phương pháp này đặc biệt có lợi thế khi áp dụng cho các công trình hàng hải cũng như các đường ống dài, nằm sâu dưới đất...

Hiện nay, vẫn tiếp tục có nhiều công trình nghiên cứu nhằm tìm kiếm các giải pháp tối ưu cho phương pháp này, trong đó chủ yếu tập trung giải quyết bài toán công nghệ vật liệu nhằm chế tạo ra protector đáp ứng độ tin cậy cho hệ thống [2]. Tuy nhiên, để giải quyết triệt để bài toán bảo vệ trong môi trường nước biển bằng protector, ngoài các yêu cầu về tính chất vật liệu, nhiệt độ, pH, độ mặn, dòng chảy... cần có thêm các nghiên cứu đánh giá về ảnh hưởng của bám bẩn sinh học lên hệ thống trong quá trình bảo vệ.

Bám bẩn sinh học trong môi trường nước biển là vấn đề đang được tiếp tục quan tâm nghiên cứu, trong đó có các chuyên gia của Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga. Về cơ bản, đó là một quá trình tích lũy của các tổ chức sinh vật hệ micro và macro lên bề mặt vật liệu [11, 15] theo cơ chế gồm sáu giai đoạn [12]. Trong vùng biển nhiệt đới, chỉ sau 03 tháng [15] chúng đã đủ bao phủ và tạo ra lớp ngăn cách vật lý giữa bề mặt vật liệu và protector với môi trường điện ly. Chính điều này làm mất đi điều kiện cần của một cặp điện cực pin galvanic [3]. Như vậy, sự bám bẩn, ngay cả ở giai đoạn màng bám bẩn sinh học đã ảnh hưởng trực tiếp đến điều kiện bảo vệ bằng phương pháp phân cực catốt cho vật liệu cần bảo vệ [10].

Trong một nghiên cứu gần đây, khẳng định hiệu quả bảo vệ của protector trong điều kiện có bám bẩn sinh học tiếp tục được duy trì sau 18 tháng [8]. Tuy nhiên, đối tượng của nghiên cứu này là loại vật liệu có độ bền ăn mòn cao, ngoài ra, tính chất nhẵn bóng bề mặt đã làm hạn chế sự bám bẩn, do vậy kết quả thí nghiệm có thể chưa phản ánh đầy đủ ảnh hưởng của bám bẩn sinh học.

Xuất phát từ những lý do trên, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của sinh vật bám bẩn trong môi trường nước biển tới hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn bằng phương pháp protector trên đối tượng thép CT3, vật liệu phổ biến của các công trình trong nước biển, nhằm đưa ra những khuyến nghị bảo đảm hiệu quả khi ứng dụng công nghệ bảo vệ bằng phương pháp protector.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

2.1.1. Chuẩn bị mẫu thử nghiệm

Thành phần của mẫu thử nghiệm 0,14-0,22% C, 0,3% Cr, 0,3% Ni, 0,5% S, 0,4% P, 0,15-0,30% Si, 0,40-0,65% Mn;

Kích thước mẫu: 100mm x 150mm x 1,5mm và được xử lý bề mặt theo [5].

2.1.2. Chuẩn bị mẫu protector



Hình 1. Protector kẽm được gắn trên mẫu thử nghiệm

Mẫu protector nền kẽm [4], kích thước mẫu 25 mm x 45 mm x 20 mm (RxDxC); trọng lượng khoảng 320 g.

2.1.3. Chuẩn bị nước biển tiệt trùng

Nước biển tự nhiên được lấy tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm biển (Đầm Bảy-Nha Trang - Khánh Hòa) cùng thời gian triển khai các mẫu thử nghiệm tự nhiên. Sau đó được tiệt trùng bằng nồi hấp AutoLab [7] ở nhiệt độ 115°C trong thời gian 20 phút.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Thử nghiệm tự nhiên [6] tại Trạm Nghiên cứu thử nghiệm biển đối với các mẫu không được bảo vệ (mẫu M1) và mẫu có gắn protector (M2).

2.2.2. Triển khai thử nghiệm trong nước biển tiệt trùng

Mẫu thử nghiệm có sử dụng phương pháp bảo vệ protector (mẫu M3) và không có bảo vệ protector (mẫu M4) được ngâm trong bình plastic 8,0 lit, đặt trên kệ trong phòng thí nghiệm độ bền.

2.2.3. Tiến hành thu mẫu và xử lý [14], đánh giá tốc độ ăn mòn bằng phương pháp độ hụt khối [13]

Đánh giá sinh khối bám bẩn trên mẫu thử nghiệm: $\eta = \frac{m_t - m_a}{S}$ (kg/m²)

Trong đó:

η - sinh khối bám bẩn, kg/m²;

m_t - tổng khối lượng mẫu thử nghiệm và protector khi thu mẫu, kg;

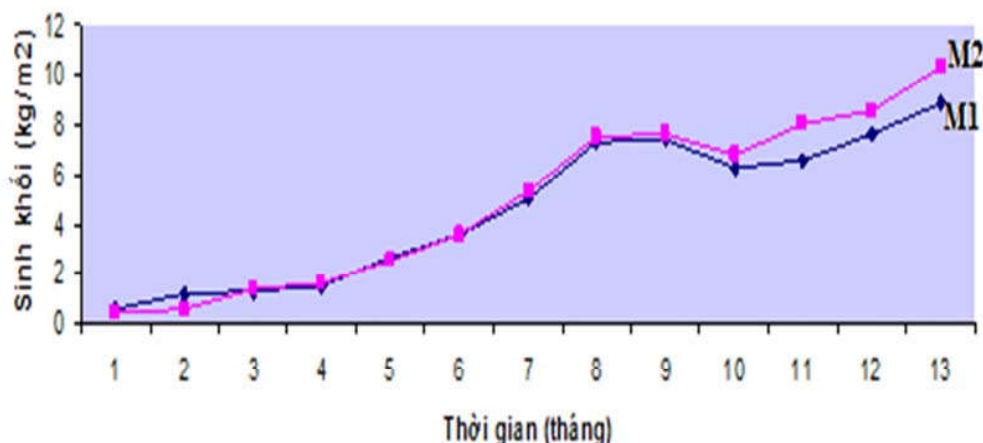
m_a - tổng khối lượng mẫu thử nghiệm và protector trước khi thử nghiệm, kg;

S - diện tích bề mặt mẫu thử nghiệm, m².

Nghiên cứu này so sánh ảnh hưởng của bám bẩn sinh học đến ăn mòn trong nước biển tại Trạm thử nghiệm và nước biển tiết trùng (bỏ qua ảnh hưởng của tác động do luân chuyển nước biển, như dòng chảy, thủy triều...).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc điểm bám bẩn trên mẫu thử nghiệm tự nhiên

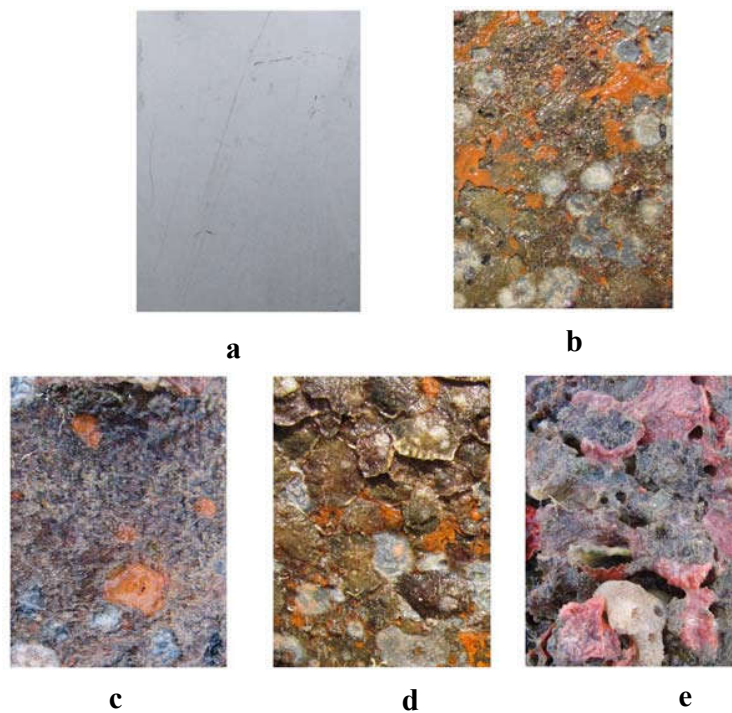


Hình 2. Sinh khối bám bẩn trên mẫu M1-M2

Theo hình 2, sinh khối bám bẩn trên hai loại mẫu có sự biến đổi khá tương đồng. Điều đó cho thấy, trong môi trường nước biển, bám bẩn sinh học có thể xảy ra trên cả mẫu thép Ct-3 trần và mẫu thép được bảo vệ bằng protector. Đối với các mẫu thép Ct-3 sinh khối bám bẩn phụ thuộc chủ yếu vào thời gian ngâm trong nước biển.

Tuy nhiên, vào thời điểm sau 2 tháng, sinh khối bám bẩn trên mẫu M2 thấp hơn khoảng $0,7 \text{ kg/m}^2$ ($0,4920 \text{ kg}$ so với $1,1737 \text{ kg}$) so với sinh khối bám bẩn trên mẫu M1 (hình 3). Điều này có thể được giải thích: đối với M1, khi đã bị ăn mòn sau 2 tháng thử nghiệm, các phản ứng ăn mòn tạo ra độ nhám bề mặt mẫu, điều này làm gia tăng khả năng bám dính của các sinh vật bám bẩn ban đầu. Trong khi đó, đối với M2, sau 2 tháng thử nghiệm vẫn giữ được sự tương đối nhẵn bóng bề mặt do sự ăn mòn không đáng kể ($0,0544 \text{ g/m}^2 \cdot \text{ng}$), vì vậy, sự bám dính của sinh vật bám bẩn phần nào bị hạn chế. Tuy nhiên, lợi thế này không duy trì lâu vì khi đã xuất hiện màng vi sinh vật bám bẩn phủ khắp bề mặt, cũng chính là điều kiện thuận lợi để khởi đầu cho quá trình bám dính của các sinh vật khác và tạo ra sự gia tăng bám bẩn một cách nhảy vọt. Ngoài ra, phản ứng điện cực catốt khử ion H^+ cực tạo ra các bóng hidro trên bề mặt mẫu thép trong giai đoạn này cũng phần nào hạn chế khả năng bám dính của sinh vật.

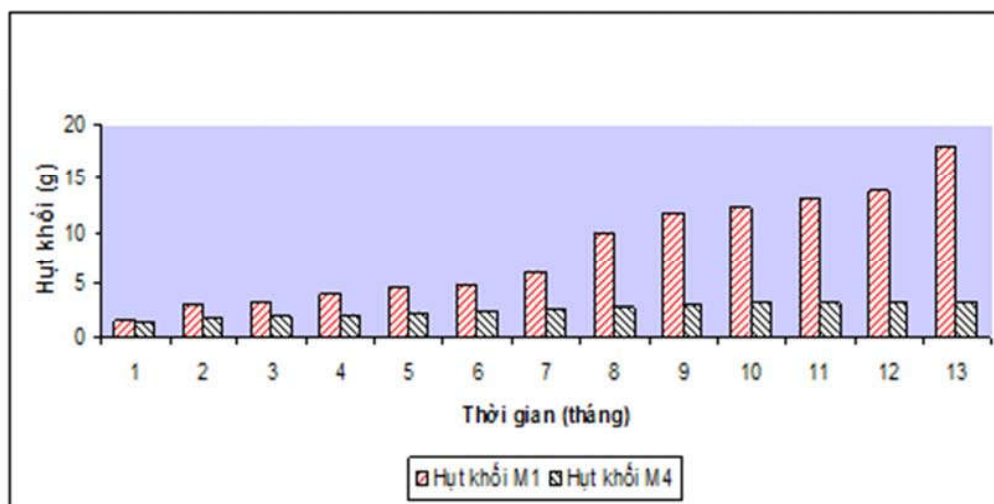
Sau tháng thứ 6, sinh khối bám bẩn trên M2 luôn cao hơn M1, do một bên bề mặt M2 có đặc điểm “gồ ghề phức tạp” do có gắn mẫu protector.



Hình 3. Mẫu trước khi thử nghiệm (a); sau 1 tháng (b); sau 3 tháng (c); sau 6 tháng (d); sau thời gian 13 tháng (e)

Sinh khối bám bẩn trên mẫu M2 bắt đầu gia tăng mạnh ở tháng thứ 3 từ trung bình khoảng $0,5 \text{ kg/m}^2$ lên $1,34 \text{ kg/m}^2$ và tăng lên đỉnh ở tháng thứ 8, thứ 9 vào khoảng $7,65 \text{ kg/m}^2$ (gấp khoảng 15 lần so với tháng đầu tiên).

3.2. Đặc điểm ăn mòn trên các mẫu thử nghiệm



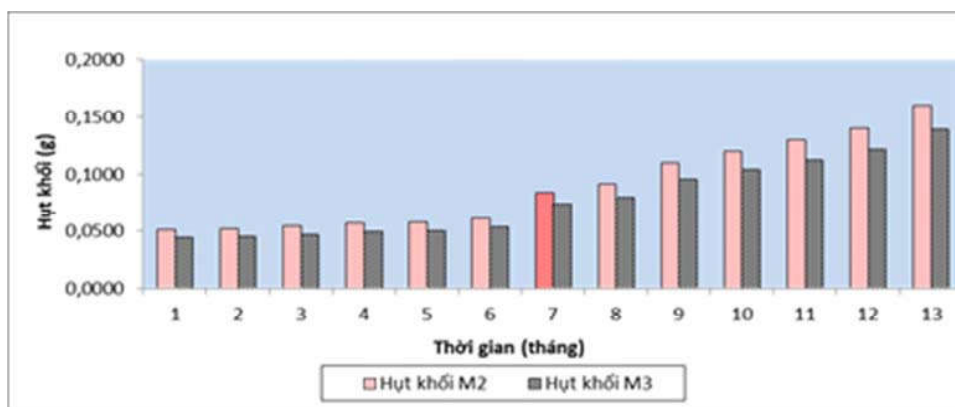
Hình 4. Hút khối ăn mòn trên mẫu M1, M4

Bám bẩn sinh học tác động mạnh mẽ tới ăn mòn vật liệu, điều này đã được giải thích trong nhiều nghiên cứu. Cụ thể trong nghiên cứu này, hụt khối ăn mòn trên M1 trong điều kiện có bám bẩn ngày càng gia tăng cách biệt so với M4 trong điều kiện nước biển tiết trùng (hình 4).

Trong khi đó, hụt khối ăn mòn của M2 và M3 (cùng sử dụng protector) có sự gia tăng khá tương quan (hình 5). Tuy nhiên trong điều kiện có bám bẩn, hụt khối ăn mòn cao hơn và cùng gia tăng với sinh khối bám bẩn.

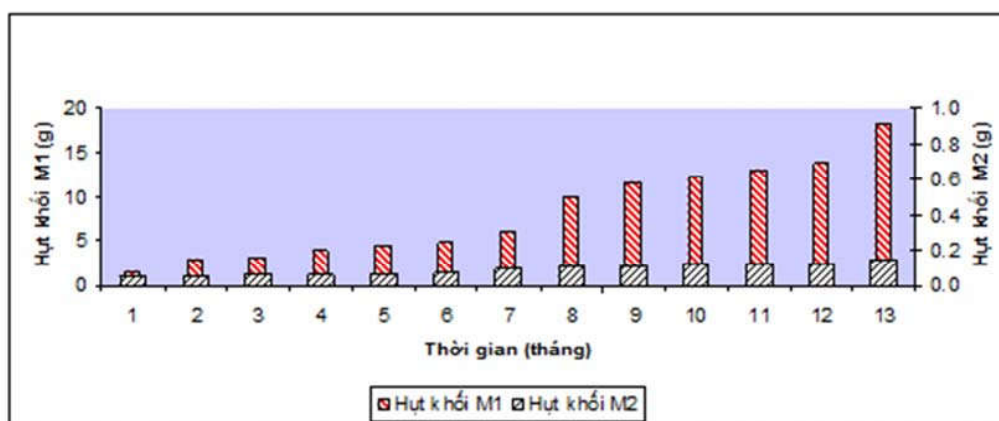
Hụt khối ăn mòn trong điều kiện bị bám bẩn có sự chênh lệch không đáng kể so với điều kiện nước biển được tiết trùng. Tuy nhiên hụt khối trên M2 ngay từ đầu luôn lớn hơn so với hụt khối trên M3. Rõ ràng bám bẩn sinh học vẫn có sự tác động phần nào đến hiệu quả bảo vệ của protector.

Tuy vậy, việc áp dụng phương pháp protector vẫn đảm bảo được khả năng bảo vệ vốn có của nó.



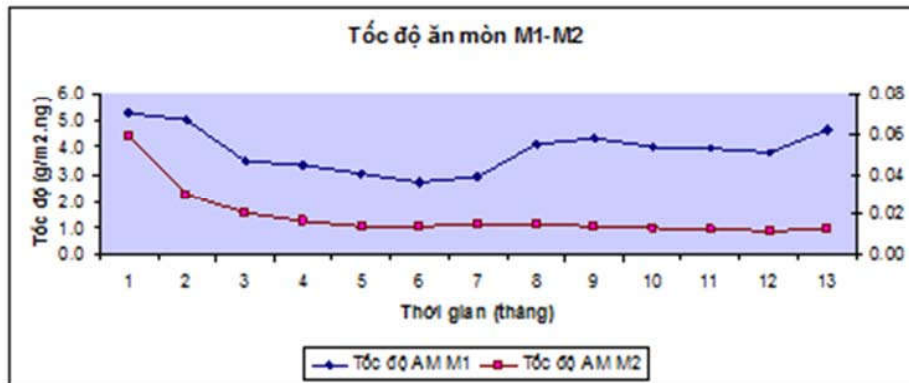
Hình 5. Hụt khối ăn mòn trên mẫu M2, M3

Rõ ràng mẫu M1 có sự gia tăng hụt khối tương quan với thời gian thử nghiệm và đặc biệt là phụ thuộc mạnh vào sự gia tăng sinh khối bám bẩn (hình 6).



Hình 6. Hụt khối ăn mòn trên mẫu M1, M2

Trong khi đó, hụt khối ăn mòn trên M2 là rất nhỏ (dưới 0,2 g sau 13 tháng thử nghiệm). Hụt khối ăn mòn có sự nhảy vọt ở tháng thứ 7, 8 (biên độ tăng khoảng 0,02g). Đây cũng là giai đoạn mà sinh khối bám bản trên mẫu thử nghiệm này gia tăng mạnh. Rõ ràng có một sự tương quan giữa quá trình ăn mòn và đặc điểm bám bản sinh học trên mẫu [15]. Tuy nhiên, so với thời gian thử nghiệm và tham chiếu với số liệu ăn mòn trên M1, ta thấy rằng sự tác động này là không đáng kể. Xét cả quá trình thử nghiệm, nhận thấy protector vẫn chứng tỏ được hiệu quả bảo vệ trong điều kiện sinh khối bám bản phủ khắp bề mặt mẫu thử nghiệm, ngay cả khi chúng tạo ra lớp ngăn cách đáng kể giữa mẫu thép (catôt) và protector với môi trường nước biển (môi trường điện ly).



Hình 7. Giảm dần tốc độ ăn mòn trên mẫu M1-M2

Theo hình 7, tốc độ ăn mòn mẫu M1 biến đổi mạnh và phụ thuộc đáng kể vào đặc điểm bám bản trên nó. Trong khi đó, với mẫu M2, tốc độ ăn mòn giảm mạnh từ tháng thứ 1 đến tháng thứ 5, tiếp đó đến giai đoạn dao động nhẹ từ tháng thứ 6 đến tháng thứ 9, và cuối cùng là giai đoạn giảm tương đối tuyến tính ổn định (khoảng 0,012 g/m².ng). Hệ số ổn định này phụ thuộc vào hiệu quả bảo vệ của protector và các thông số liên quan như dung lượng điện hóa của protector, diện tích bề mặt mẫu vật liệu - catôt được bảo vệ, khoảng cách từ protector đến catôt, đặc điểm môi trường điện ly...

4. KẾT LUẬN

- Bảo vệ kim loại bằng phương pháp protector cũng đã làm chậm lại tốc độ bám bản so với mẫu không được bảo vệ.

- Bảo vệ catôt bằng phương pháp protector nền kẽm trong môi trường nước biển có hiệu quả chống ăn mòn rất cao. Bám bản sinh học có tác động tới hiệu quả bảo vệ bằng protector. Tuy nhiên, sau 13 tháng thử nghiệm tự nhiên, sự ảnh hưởng đó là không đáng kể. Như vậy, phương pháp protector vẫn tiếp tục khẳng định được hiệu quả chống ăn mòn vật liệu ngay cả trong điều kiện bị ảnh hưởng bởi sinh vật bám bản trong môi trường nước biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hồng Dư, *Kết quả nghiên cứu ứng dụng công nghệ bảo vệ katode trong môi trường nước nhiễm mặn*, Kỷ yếu Hội nghị KHCN và môi trường các tỉnh Miền Đông Nam bộ lần 7, Tp HCM - 2001, tr.301-306.
2. Bùi Bá Xuân, *Nghiên cứu công nghệ chế tạo Protector nền Zn dùng để bảo vệ chống ăn mòn các kết cấu thép và công trình vùng biển*, Luận án TS - ĐH Bách khoa Tp.HCM, 2010, tr.33-40.
3. Trịnh Xuân Sén, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006, tr.142-146.
4. Tiêu chuẩn TCVN: 6024-1995, *Prôtectơ nền kẽm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.
5. ASTM G1-90, *Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, 1999.
6. ASTM G52 - 00, *Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater*, 2006.
7. Autoclaves for sterilization “Presoclave II” 50 and 80 -Data Sheet-Selecta.com.
8. Blackwooda D.J., Lim C.S., Teo S.L., *Influence of fouling on the efficiency of sacrificial anodes in providing cathodic protection in Southeast Asian tropical seawater*, 2010.
9. Francis P.E., *Cathodic Protection*, BM Corporation, 2007, p.1-6.
10. Guenzenec J.G., Dowling N.J., White D.C., *Relationship between bacterial colonization and cathodic current density associated with mild steel surface*, Biofouling, 8:142-145.
11. Kharchenko U.A., Beleneva I.A., *Antifouling potential of a marine strain, Pseudomonas aeruginosa 1242, isolated from brass microfouling in Vietnam*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2012.
12. Summary report (generic + industrial data) on scaling, fouling and corrosion parameters UCM, HOL, PTS, VITO, 2010, p.6-11.
13. ГОСТ 9.908-85, *Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости*, Межгосударственный стандарт, 1999.
14. ГОСТ 9.907-2007, *Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний*.
15. Харченко У.В., Беленева И.А., Ковальчук Ю.Л., Левин А.Л., Нгуен Куанг Тан, Май Ван Минь, Ли Тхи Ми Хиеп, *Особенности коррозии и обрастания конструкционных материалов в морских тропических водах, поиск новых средств и методов защиты морских сооружений и техники, Отчет по темам «Эколан Т-1.2»*, 2011, с.18-23.

SUMMARY

STUDYING ON THE IMPACT OF BACTERIA IN THE SEA WATER TO ANTI-CORROSION PROTECTIVE EFFICIENCY OF THE METHOD USING PROTECTOR

The use of zinc protector for corrosion protection against steel and alloys in seawater are usually calculated according to the major technical parameters including electrochemical equivalent, location, shape, size and weight. However, in tropical marine environmental conditions, bio-fouling is participated. They grew very quickly and covered the entire surface of both the protector and materials and caused physical barriers which affect the material protection. The study was done in natural seawater and sterilized seawater in 12 months. The results indicate that bio-fouling strongly affected the corrosion rate of mild steel in seawater. However it also indicated that the zinc-based protector still guarantees protection effectivity even when it was completely coated by macrofoulers. In addition, at two months time point, the biomass on the protected samples was less than that compared to the unprotected samples. This can be explained by the fact that the sample surface is smoother (due to less corrosion) and therefore marine organisms are more difficult to foul. The effects of biofouling on the corrosion rate of protected mild steel samples by zinc protector are negligible.

Keywords: Biofouling, cathodic protection, zinc protector.

Nhận bài ngày 06 tháng 9 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

Chi nhánh Ven biển, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga