

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163043 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3744/87

(51) Int.Cl.5

B 63 B 59/04

(22) Indleveringsdag: 17 jul 1987

(24) Løbedag: 28 nov 1986

(41) Alm. tilgængelig: 17 jul 1987

(44) Fremlagt: 13 jan 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/GB86/00725

(86) International indleveringsdag: 28 nov 1986

(85) Videreførelsesdag: 17 jul 1987

(30) Prioritet: 29 nov 1985 GB 8529511 19 aug 1986 GB 8620135

(71) Ansøger: The *University of Sheffield; Western Bank; Sheffield S10 2TN, GB

(72) Opfinder: Michael Frederick *Diprose; GB, Edward Emyr *Williams; GB, Brent *Knox-Holmes; GB

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til forebyggelse af marinbiologisk begroning og dermed associerede korrosionsaflejringer på strukturer i havvand

(56) Fremdragne publikationer

FR pat. nr. 1319428
US pat. nr. 3241512

(57) Sammendrag

3744-87

Ved on-shore-installationer, der gør brug af store voluminer havvand, og off-shore-installationer og skibe i permanent kontakt med havvand er mikro- og makro-bioforurening et stort problem, der indebærer nedsættelse af effektiviteten af on-shore-installationer og forårsager korrosion i både on-shore- og off-shore-installationer og skibe. Opfindelsens formål har været at tilvejebringe en betydelig nedsættelse af marin bioforurening. Ved én udførelsesform for opfindelsen opnås dette ved tværs over strukturen at udvikle en vekselstrøm af en styrke og frekvens, der er tilstrækkelig til at chokere bioforurenende marine organismer og tilstrækkelig til at forstyrre de normale adfærdsmønstre for de bioforurenende marine organismer, der medtages i det havvand, som passerer rundt om eller gennem strukturen. En anden udførelsesform for opfindelsen løser problemet ved tværs over strukturen at udvikle en kombination af veksel- og jævnstrømme mellem to strategisk anbragte elektroder,

DK 163043 B

fortsættes

3744-87

således at der til vandet rundt om eller inden i strukturen frigøres styrede mængder af chlorioner og kobberioner for at frembringe et miljø, der er aktivt fjendtligt over for potentielle bioforurenende marine organismer. Effekten ved at frigøre kobberioner og chlorioner samtidigt er, at de samarbejder på en synergistisk måde, der i høj grad fremmer den biocide effekt på marine organismer ud over effekten ved den separate anvendelse af kobberioner og chlorioner. De udviklede elektriske felter frembringer en strømtæthed, der afhænger af elektrodetype og -form og værdi af den påtrykte strøm, og af den modstand, der dikteres af havvandets saltindhold og afstanden mellem elektroder, og som indstilles således, at aflejringsadfærden forstyrres, men ikke tilstrækkeligt højt til at medføre organismedød.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til forebyggelse af marinbiologisk begroning og dermed forbundne korrosionsaflejringer på strukturer i kontakt med havvand, hvorved der tværs over strukturen udvikles et
5 elektrisk felt mellem strategisk anbragte elektroder, til frigivelse af kobberioner i havvandet i og rundt om strukturerne.

Der findes en række on-shore- og off-shore-installationer, der gør brug af havvand enten som et produkt
10 til oparbejdning, f.eks. i afsaltningsanlæg og ved fremstilling af havvands-magnesia, eller i kølesystemer i f.eks. kraftstationer eller lignende. Ved sådant brug trækkes store voluminer af havvand gennem systemet. Ved indtagningen af store voluminer havvand er én
15 effekt en uundgåelig forurening af systemet i én eller begge af to former. Der findes således marin bioforurening forårsaget af vedhæftningen af makroorganismer og mikroorganismer til væggene af systemets ledninger. Hvis der ikke gøres noget herved, kan ophobningen af sådan-
20 ne bioforurenende organismer hæmme eller endog blokere systemet, og standsning af systemet og rensning af de angrebne ledninger er kostbar og tidsrøvende. Herudover forekommer såkaldt korrosionsforurening, hvor lednings-systemets materialeoverflade eller lignende i sig selv
25 reagerer med stoffer i havvandet under tilvejebringelse af enten en aflejrings på eller direkte nedbrydning af overfladen. De to typer forurening er nært forbundne, da mikrobiel bioforurening næsten altid fører til korrosionsforurening, hvilket fænomen er almindeligt kendt
30 som mikrobielt induceret korrosion.

Tilsvarende betragtninger gælder for havvands-systemer om bord på skibe og for skibsskrog og off-shore-installationer, såsom olierigge i permanent kontakt med havvand.

35 Forurening af ovennævnte art er et stort økonomisk problem, idet det for nærværende vurderes, at omkostningerne for alene verdens petrokemiske industri overstiger 15 milliarder kroner forårsaget af sådanne fænomener som

energitab som følge af forøget friktionsmodstand mod vandpassagen, forøget varmeoverføringsmodstand, tilvejebringelse af overmål af overfladeareal i varmeoverføringsudstyr for at kompensere for tab, førtidig udskiftning som følge af standsningstid, og forholdsregler for og rektifikation af sikkerhedsrisici forårsaget af korrosionsfejl på sådanne områder som varmeudveksling og dermed forbundet udstyr.

I et forsøg på at nedsætte graden af marin bioforurening er det fra U.S. patentskrift nr. 3 241 512 kendt at anbringe en kobberelektrode på overfladen af en struktur anbragt i havvand, hvilken elektrode påtrykkes en jævnstrøm, og samtidigt at sørge for frigivelse af chlorgas til omgivning af strukturen. Dette medfører frigøring af kobberioner i havvandet med henblik på at forgifte de bioforurenende marine organismer. Mikro-bioforurenende organismer er imidlertid i stand til at frembringe en ydre hud, der yder en vis grad af immunitet mod forgiftning, og der er et stigende tab af elektrodemateriale.

Endvidere er det fra FR patentskrift nr. 1 319 428 kendt at sætte vekselstrøm på en overflade, der er nedsænket i havvand, for at inducere tetaniske kramper hos marine organismer som et middel til at forhindre dem i at sætte sig på en sådan overflade.

Det er målet for opfindelsen at tilvejebringe en mere effektiv og miljømæssigt acceptabel fremgangsmåde til at reducere marinbiologisk begroning og dermed forbundne korrosionsaflejringer på strukturer i havvand, på skibsskrog og ydre dele af olierigge eller andre off-shore installationer.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at nævnte elektriske felt ud over kobberionerne samtidigt frigiver chlorioner, idet herved disse kobberioner og disse chlorioner på synergistisk måde kombinerer til udøvelse af en biocid virkning på bioforurenende marine organismer.

Virkningen af synergistisk at kombinere de samtidigt frigivne kobberioner og chlorioner er, at den biocid virkning på marine organismer i betydelig grad forstærkes ud over virkningen af adskilt anvendelse af 5 kobberioner og chlorioner. Strukturerne kan være et udstrakt legeme såsom et skibsskrog eller benene på en olierig eller eksempelvis ledninger i et havvandssystem.

De udviklede elektriske felter frembringer fortrinsvis en strømstyrke, der afhænger af elektrodetype og 10 -form og værdi af den påtrykte strøm, og af den modstand, der dikteres af havvandets saltindhold og afstanden mellem elektroder, og som indstilles så højt, at aflejringsadfærden brydes, men ikke tilstrækkeligt højt til at medføre organismedød. 15 På dette generelle niveau menes der at forekomme en tilstrækkelig forstyrrelse af aktionspotentialerne ved nerve/muskel-mellemfladerne til at hindre organismerne i at hæfte til systemets vægge i et sådant tidsrum, at organismerne føres gennem systemet 20 og tilbage til det åbne hav, hvor de derefter kommer sig. Det menes endvidere, at den elektriske strøm sensibiliserer de bioforurenende marine organismer, idet den gør dem mere sensible over for den biocid virkning af de samtidigt frigivne kobberioner og chlor- 25 ioner.

Yderligere foretrækkes det, at det elektriske felt er en kombination af veksel- og jævnstrømme.

Endvidere foretrækkes det at anbringe en tredie elektrode til samtidig frigøring af aluminium- 30 ioner, og som i betydelig grad hæver havvandets alkalinitet til et niveau, der yderligere fremmer den biocid aktivitet af kobber- og chlorionerne. Mikroorganismer er i stand til at frembringe en hud for at modstå enhver surhed i havvandet eller mod- 35 stå enhver form for forureninger, såsom kobber. Sådanne organismer er imidlertid meget sensible over for enhver alkalinitet og ved at sikre, at alkaliniteten er relativt høj inden i et system eller rundt om

en struktur, bliver effektiviteten af den kombinerede effekt af chlor- og kobberioner meget forøget.

Elektroderne til en passende vekselstrøms/jævnstrøms-udviklende anordning til anvendelse ved den om-
5 handlede fremgangsmåde for opfindelsen kan vælges blandt en række anvendelige materialer, f.eks. kobber eller arsenisk kobber til frigøring af kobberioner, platineret titan til frigøring af chlorioner og aluminium til frigøring af aluminiumioner. Når
10 man benytter et kombineret vekselstrøm/jævnstrøm-system og får vekselstrømmen og jævnstrømmen tilført til kobberelektroden og jævnstrømmen tilført til elektroderne af platineret titan og aluminium kan en relativt høj vekselstrøm tilføres til kobberelektroden med henblik på
15 frigøring af kobberioner, og med maksimering af forstyrrelsen af de bioforurenende marine organismer - og dermed en forudsigelig erosion af elektroderne på et lavere niveau, end når der anvendes et jævnstrømssystem alene, hvorfor elektroderne
20 har en betydelig levetid - og ved omhyggelig strømstyring bliver der kun udviklet små mængder hydrogen og chlorgas, der kan være farlige, hvis de får lov at ophobes i betydelig grad i f.eks. ledningssystemet i et havvandsanlæg.

25 Ved en række forsøg med henblik på at afprøve effektiviteten af fremgangsmåden ifølge opfindelsen holdtes havvand i kontakt med en stålstruktur, og forureningsgraden blev undersøgt efter perioder på to måneder og fire måneder. Denne forureningsgrad anvendtes
30 som en kontrolfaktor. Samtidigt holdtes havvand i kontakt med andre stålstrukturer, hvoraf én var udstyret med en arsenisk kobberelektrode og et 1 A vekselstrøms-udviklende system, en struktur var udstyret med en platineret titanelektrode og et 1 A jævnstrøms-udviklende
35 system, en struktur var udstyret med en arsenisk kobber- og en aluminiumelektrode med et 15mA jævnstrømssystem for kobberelektroden og et 50mA jævnstrømssystem for aluminiumelektroden, og én struktur var udstyret med en arsenisk

5

kobberelektrode med et 1 amp vekselstrømsystem
et 25mA jævnstrømsystem, en platineret titanelektrode
og en aluminiumelektrode med et 1A jævnstrømsystem
forbundet til begge.

- 5 Efter to og fire måneder blev forureningsgra-
den målt og sammenlignet under opnåelse af følgende
resultater, idet kontrollen repræsenterer 100% forurening.

	2 måneder	4 måneder
10 Kontrol	100	100
Cu	32,62	88,2
Cl	24,28	62,1
Cu+Al	28,52	68,5
Cu+Cl+Al	8,14	25,5

15

- Efter to måneder medførte kobber/vekselstrøm-
systemet med dets elektriske chokeffekt således en
nedsættelse af forureningen til omtrent 32% af forure-
ningen i kontrolsystemet, i det væsentlige uden tab
20 af elektrodemateriale. Efter fire måneder var forurenin-
gen stadig nedsat med væsentlige 22% sammenlignet med
kontrollen.

- Med udførelsesformen for den omhandlede frem-
gangsmåde med tre elektroder var forurening efter to
25 måneder nedsat til ca. 8% af kontrollen, og til ca.
25% af kontrollen efter fire måneder. De andre til
sammenligning afprøvede elektroder har, selvom de viser
nedsat forurening sammenlignet med kontrollen, betyde-
ligt højere forureningsgrader sammenlignet med denne
30 udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen,
der både ved to måneder og fire måneder viste en ned-
sættelse af forureningsgraden, der ikke kunne forudsiges
ud fra effekten af hver type elektrode betragtet alene.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til forebyggelse af marinbiologisk begroning og dermed forbundne korrosionsaflejringer på strukturer i kontakt med havvand, hvorved der tværs over strukturen udvikles et elektrisk felt mellem strategisk anbragte elektroder, til frigivelse af kobberioner i havvandet i og rundt om strukturerne, kendt ved, at nævnte elektriske felt ud over kobberionerne samtidigt frigiver chlorioner, idet herved disse kobberioner og disse chlorioner på synergistisk måde kombinerer til udøvelse af en biocid virkning på bioforurenende marine organismer.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendt ved, at de udviklede elektriske felter kontrolleres til frembringelse af en strømtæthed, der afhænger af elektrodetype og -form og værdi af påtrykt strøm, og af den modstand, der dikteres af havvandets saltindhold og afstanden mellem elektroder, og som indstilles så højt, at aflejringsadfærd forstyrres, men ikke tilstrækkeligt højt til at medføre organismedød.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at det elektriske felt er en kombination af veksel- og jævnstrømme.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at en tredje elektrode er tilvejebragt til samtidig frigøring af aluminiumioner, og som i betydelig grad hæver alkaliniteten af havvandet til et niveau, der yderligere fremmer den biocid aktivitet af kobber- og chlorionerne.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at elektrodematerialerne er kobber, arsenisk kobber eller platineret titan.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, kendt ved, at elektrodematerialerne er af kobber eller arsenisk kobber, hvortil føres en vekselstrøm og en jævnstrøm til frigøring af kobberioner, og platineret titan, hvortil føres en jævnstrøm til frigøring af chloriner.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -
n e t ved, at jævnstrøm føres til aluminiumelektroden
til frigøring af aluminiumioner.