

# NGHIÊN CỨU PHÁT TRIỂN VÀ ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ HOẠT HÓA ĐIỆN HÓA Ở VIỆT NAM

Nguyễn Hoài Châu\*, Ngô Quốc Bưu, Nguyễn Văn Hà

*Viện Công nghệ môi trường, Viện KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

\*Email: [nhchau.iet@gmail.com](mailto:nhchau.iet@gmail.com)

Đến Tòa soạn: 17/12/2012; Chấp nhận đăng: 24/12/2012

## TÓM TẮT

Hoạt hóa điện hóa (HHĐH) là tổng các tác động điện hóa và điện lí lên nước tại lớp điện kép trên bề mặt điện cực trong một buồng điện phân có màng ngăn trong điều kiện điện tích được vận chuyển không cân bằng qua ranh giới “điện cực - chất điện ly” trong khi các sản phẩm điện phân được khuấy trộn mãnh liệt. Kết quả là nước được đưa lên trạng thái kích thích giả bền (hoạt hóa), thể hiện khả năng phản ứng cao và các tính chất lí-hóa dị thường kéo dài hàng chục giờ. Hiện tượng HHĐH được phát hiện năm 1975 bởi KS người Nga V. M. Bakhir và năm 1984 được Viện HLKH Liên Xô chính thức công nhận như một hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực điện hóa ứng dụng.

Trong số tất cả các loại dung dịch sát trùng có hoạt tính cao nhưng với độc tính thấp được biết từ trước đến nay, các dung dịch anolit trung tính sản xuất trên các thiết bị hoạt hóa điện hóa có nhiều ưu điểm đặc biệt như hoạt tính khử trùng vẫn được duy trì ở mức độ cao, trong khi có nồng độ các chất ôxy hóa trong dung dịch rất thấp và thành phần của chúng luôn biến đổi theo thời gian nên vi khuẩn không có khả năng thích nghi chống lại.

Hợp tác với Viện Các Hệ thống Điện hóa và Công nghệ của VS. Bakhir thuộc VHLYH Nga, trong những năm qua Viện CNMT thuộc VKHCNVN trên cơ sở các mô đun HHĐH khác nhau nhập từ LB Nga đã thiết kế chế tạo thành công một số chủng loại các thiết bị HHĐH, đồng thời cải tiến sơ đồ dòng chảy của một số thiết bị HHĐH kiểu STEL phù hợp với điều kiện khí hậu nhiệt đới của Việt Nam. Các thiết bị do Viện CNMT chế tạo đã được đưa vào ứng dụng có hiệu quả tại nhiều cơ sở y tế, sản xuất trên khắp đất nước, góp phần thiết thực vào việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường và nâng cao sức khỏe người lao động.

*Từ khóa:* hoạt hóa điện hóa, anolit, catolit, hoạt tính khử trùng.

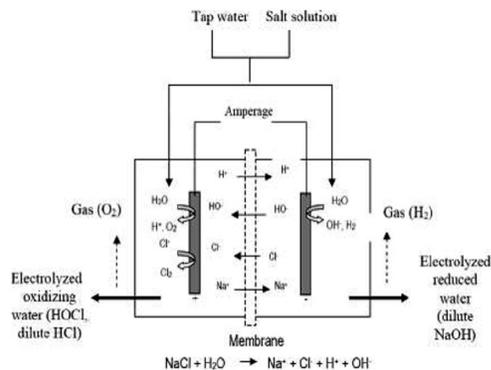
## 1. CƠ SỞ KHOA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH HOẠT HÓA ĐIỆN HÓA

Trong số tất cả các loại dung dịch sát trùng có hoạt tính cao nhưng với độc tính thấp được biết từ trước đến nay, các dung dịch anolit trung tính sản xuất trên các thiết bị hoạt hóa điện hóa (HHĐH) có nhiều ưu điểm nổi bật [1 - 3]. Điều khiến các nhà y học đặc biệt quan tâm đối với các dung dịch khử trùng này là ở chỗ chúng không cho phép vi khuẩn thích nghi chống lại tác

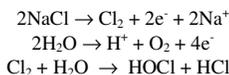
dụng của chúng. Thực vậy, kinh nghiệm trên hai chục năm sử dụng dung dịch anolit STEL-ANK nhằm thay thế các chất khử trùng truyền thống tại tất cả các bệnh viện trong thành phố Maxcova (Nga) đã khẳng định không một chủng vi khuẩn kháng thuốc nào được tìm thấy sau đó [3]. Đã có rất nhiều công trình công bố về nước oxy hóa điện hóa (electrolyzed oxidating water) [4 - 13], trong đó các yếu tố diệt khuẩn chủ yếu chỉ dựa vào axit hypoclorơ HOCl được tạo ra trong quá trình điện phân dung dịch muối NaCl trong buồng điện phân có màng ngăn với các điện cực dạng tấm phẳng nằm cách xa nhau, vì vậy nó không thể hiện hiệu ứng hoạt hóa và do đó không có khả năng loại bỏ nguy cơ nhờn thuốc của vi sinh vật gây bệnh. Quan sát sơ đồ điện hình của một thiết bị chuyên sản xuất nước oxy hóa điện hóa [4] dẫn ra trên hình 1 có thể thấy thiết bị này là một bình điện phân bình thường có màng ngăn, trong đó ngoài axit HOCl và oxygen không tìm thấy một chất oxy hóa nào khác.

Hiện tượng hoạt hóa điện hóa (HHDH) được kĩ sư người Nga Bakhir V. M. phát hiện năm 1975 trong quá trình nghiên cứu khả năng điều chỉnh các tính chất của dung dịch khoan bằng phương pháp điện hóa [14]. Hoạt hóa điện hóa là tổng các tác động điện hóa và điện lí lên nước tại lớp điện kép trên bề mặt điện cực trong một buồng điện phân có màng ngăn trong điều kiện điện tích được vận chuyển không cân bằng qua ranh giới “điện cực - chất điện li” trong khi các sản phẩm điện phân được khuấy trộn mãnh liệt. Kết quả là nước được đưa lên trạng thái kích thích giả bền (hoạt hóa), thể hiện khả năng phản ứng cao và các tính chất lí - hóa dị thường kéo dài hàng chục giờ. Nước được hoạt hóa tại vùng anốt được đặc trưng bởi hoạt tính thiếu điện tử, thể hiện tính chất ôxy hóa, được gọi là anolit. Tương tự như vậy, nước được hoạt hóa tại vùng catốt cho hoạt tính dư điện tử, thể hiện tính chất khử, được gọi là catolit.

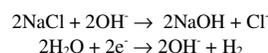
Quá trình điện phân đã được khảo sát chi tiết trong khoảng gần 2 thế kỉ kể từ khi nó được phát minh. Thế nhưng cho đến nay, khi tính toán cân bằng năng lượng tiêu hao cho quá trình điện phân, người ta vẫn không có được kết quả tương ứng với lí thuyết: một phần nào đó của năng lượng



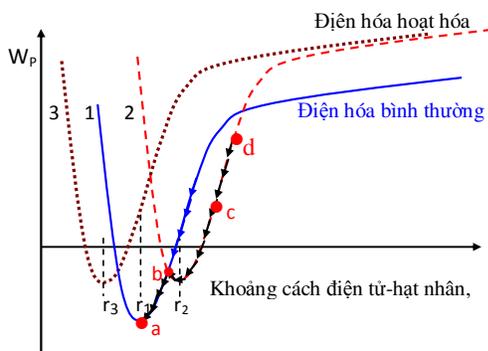
**Tại khoang anốt:**



**Tại khoang catốt:**



Hình 1. Sơ đồ thiết bị sản xuất nước oxy hóa điện hóa từ dung dịch muối ăn [4].



Hình 2. Đường cong thế năng của một chất trong quá trình điện hóa: (1) đường điện hóa bình thường; (2) đường điện hóa hoạt hóa catốt; (3) đường điện hóa hoạt hóa anốt.

đưa vào đã bị mất đi mà không rõ nguyên nhân.

Để có thể hiểu được sự mất cân bằng năng lượng đó, trước hết chúng ta hãy xét một quá trình điện phân cổ điển, trong đó dòng điện một chiều được cho chạy qua hai điện cực trong một dung dịch điện ly không có màng ngăn. Kết quả là thành phần hóa học trong dung dịch thay đổi: tại vùng catốt các điện tử liên kết với các ion và phân tử tạo ra sản phẩm khử, còn tại vùng anốt các ion và phân tử bị mất điện tử, nghĩa là các chất tan bị ôxy hóa. Trong khi đó nước sạch tuy là một chất lỏng trung tính về mặt hóa học, nhưng vẫn là một chất điện ly yếu bởi vì trong đó luôn có chất nào đó được hòa tan. Trong quá trình điện phân tại khu vực gần catốt nó thể hiện tính chất kiềm rõ ràng, còn tại vùng anốt – tính chất axit. Hiện tượng này không có gì mới và khác thường nên bị các nhà điện hóa bỏ qua, bởi lẽ quan tâm chủ yếu họ chỉ là sản phẩm cụ thể nhận được sau quá trình điện phân [15]. Tuy nhiên, các nhà khoa học điện hóa thống nhất với nhau ở một điểm chung là năng lượng cấp cho quá trình điện phân chủ yếu được sử dụng cho việc thực hiện các phản ứng hóa học và tăng cường động năng của các nguyên tử, phân tử và ion được thể hiện dưới dạng phát tán nhiệt.

Tác giả phát minh hiện tượng HHDH đã đề xuất giả thuyết cho rằng một phần năng lượng đó được tiêu hao nhằm làm tăng nội thể năng của các thành phần có mặt trong dung dịch điện ly trong khi nhiệt độ và áp suất của hệ phản ứng không thay đổi [16]. Sự gia tăng thể năng đó không liên quan đến quá trình chuyển mức năng lượng của các điện tử, mà chỉ là sự tăng giảm bán kính của các quỹ đạo điện tử trong mức năng lượng của chúng (hình 2). Cụ thể là, tại vùng catốt bán kính quỹ đạo điện tử giãn ra, trong khi tại vùng anốt nó bị co lại (các đường cong 2 và 3 tương ứng). Dễ dàng nhận thấy trong cả hai trường hợp nội thể năng của chất đều tăng do bán kính quỹ đạo điện tử của nó đều dịch khỏi vị trí cân bằng. Như vậy, chính lượng dư thể năng trong các nguyên tử đã làm cho chúng tồn tại trong trạng thái kích thích giả bền, thể hiện khả năng phản ứng cao trong quá trình phục hồi từ trạng thái kích thích về trạng thái cân bằng. Hiện nhiên là lượng dư nội thể năng dần dần sẽ chuyển về động năng (dưới dạng nhiệt năng) và hoạt tính của nước sẽ giảm dần về giá trị không. Trong các bể điện phân bình thường hiện tượng hoạt hóa mất đi rất nhanh là do quá trình khuấy trộn khuếch tán. Nhưng nếu nước được xử lý bằng một điện trường đơn cực nhờ vậy loại bỏ được sự khuấy trộn phần dung dịch điện ly tại khu vực anốt và catốt, thì hiện tượng hoạt hóa được duy trì rất lâu và thời gian thể hiện hoạt tính cao của nước sau điện phân rất dài so với thời gian sống của các điện tử hydrat hóa hoặc các gốc tự do hình thành trong quá trình tác động điện hóa.

Sự ngang bằng nhiệt độ của chất trước và sau khi hoạt hóa chứng tỏ động năng của nó là không thay đổi. Khi đó sự thay đổi các tính chất hóa-lí của các chất có mặt trong hệ cũng như khả năng phản ứng của chúng sau hoạt hóa chỉ có thể là do sự thay đổi của nội thể năng, mà thước đo của nó theo định nghĩa vật lí cổ điển là khoảng cách trung bình giữa các hạt của chất, hoặc nói cách khác, là mật độ của chất. Đồng thời, sau khi dùng tác dụng hoạt hóa một thời gian nhất định, mật độ của các chất trở về giá trị ban đầu.

Như vậy, một chất được gọi là hoạt hóa là khi dự trữ nội thể năng của nó dưới tác dụng của các yếu tố bên ngoài nào đó tạm thời không tương ứng với các giá trị cân bằng nhiệt động học của nhiệt độ và áp suất. Tương tự như vậy, một tác động được xem là hoạt hóa khi nó làm cho nội năng của một chất tạm thời xê dịch khỏi giá trị cân bằng nhiệt động học. Thuật ngữ “năng lượng tác động hoạt hóa” cần được hiểu là phần năng lượng của một tương tác không cân bằng được lưu lại trong chất dưới dạng thể năng rồi phát tán dần để chuyển thành nhiệt năng.

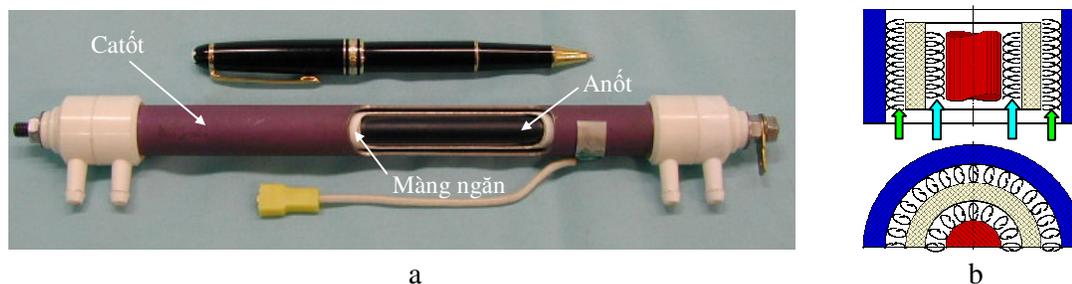
Nói chung các quá trình hoạt hóa tồn tại được chỉ là do hai quá trình phục hồi theo động năng (nhiệt năng) và theo thể năng thường khác nhau đáng kể về thời gian, trong đó quá trình thứ nhất diễn ra nhanh hơn nhiều so với quá trình thứ hai mà kết quả đã được khẳng định bằng nhiều số liệu thực nghiệm [17].

## 2. MÔ ĐUN PHẢN ỨNG ĐIỆN HÓA – HIỆN THỰC ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ

Để thực hiện các quá trình HHDH, nhiều hệ thống điện hóa kỹ thuật đặc biệt đã được thiết kế chế tạo, trong đó bộ phận quan trọng nhất là buồng điện hóa dòng chảy có màng ngăn được gọi là PEM (проточный электрохимический модуль, tiếng Anh là FEM – flow-through electrolytic module). Trong các thiết kế đa dạng của mô đun điện hóa dòng chảy, thì PEM-3 là mẫu có kết cấu hoàn thiện và gọn nhẹ nhất (hình 3a), do đó được sử dụng rộng rãi trong các quá trình công nghệ điện hóa.

Khác biệt cơ bản của các mô đun PEM so với bất kỳ loại buồng điện hóa nào khác là ở sự kết hợp độc đáo các đặc trưng kết cấu, kích thước hình học, các tham số vật lý và điện hóa [18]:

- Các tế bào PEM được chế tạo dưới dạng mô đun, có kích thước và trọng lượng nhỏ (hình 3a), với năng suất và hiệu quả kinh tế cao, cho phép sử dụng trong các quy trình công nghệ quy mô công nghiệp cũng như trong các hệ điện hóa quy mô gia đình.



Hình 3. Buồng điện hóa dòng chảy PEM-3 (a) và mặt cắt mô tả chuyển động xoắn ốc của các dòng anolit và catolit trong quá trình HHDH (b).

- Điện cực được làm từ Titan tinh khiết nhãn hiệu BT1- 0 (BT1- 00). Bề mặt điện cực anốt được phủ lớp oxit  $TiO_2$  (với thành phần ôxy trong oxit nhỏ hơn tỷ lệ lượng  $(TiO_{2-x})$  nhằm tăng thêm độ dẫn của điện cực) và sau đó phủ thêm các oxit kim loại quý hiếm như bạch kim (PTA), hỗn hợp Ir-Ru-Sb, Ir-Ru-Ti hoặc Ru (ORTA) nhằm mục đích tăng tuổi thọ anốt và quá thế phân cực (3000 mV).

- Màng ngăn được chế tạo từ vật liệu gốm trên cơ sở các oxit nhôm cùng với một ít oxit ytri và zirconium có độ bền cực cao. Màng ngăn được thiết kế cách bề mặt điện cực khoảng 1,5 mm và tuyệt đối song song với chúng. Tỷ lệ khoảng cách giữa màng ngăn và điện cực theo chiều cao được tính toán và thiết kế đặc biệt chính xác nhằm đảm bảo sao cho tốc độ chuyển động của các vi thể tích nước không thay đổi theo chiều dài điện cực; có tính năng lọc yếu nhờ vậy loại trừ hoàn toàn sự xáo trộn vật lý giữa anolit với catolit và đảm bảo màng giữ nguyên kích thước trong điều kiện áp suất xuyên màng thay đổi (tới  $1 \text{ kg/cm}^2$ ); có tính lưỡng cực có khả năng hấp phụ các hạt điện tích dương trên mặt hướng về anốt, còn mặt hướng về catốt – hấp phụ điện tích âm, nhờ vậy giảm được điện trở đối với các dung dịch điện ly có độ khoáng hóa thấp, đồng nghĩa với việc giảm chi phí điện năng của quá trình hoạt hóa điện hóa; tạo điều kiện thuận lợi để dung dịch điện phân chuyển động trong các khoang anốt và catốt theo đường xoắn ốc nhờ vậy các vi thể tích nước được tiếp xúc tối đa với lớp điện kép trên bề mặt điện cực (hình 3b). Ngoài ra, bằng cách lựa chọn tối ưu mật độ dòng điện và hiệu áp giữa hai khoang điện phân có thể sử dụng màng ngăn như một màng chọn lọc ion.

- Trong các hệ thống điện hóa xử lý nước các tế bào PEM có thể được kết nối song song hoặc nối tiếp thành một mô đun dòng chảy thống nhất và liên hoàn mà các hệ điện phân truyền thống khác không thể có được.

- Mạch điện của các mô đun PEM có thể được nối song song, nối tiếp hoặc nối đồng thời song song-nối tiếp, cho phép vẫn giữ nguyên cấu hình dòng chảy dễ dàng chuyển mạch từ sơ đồ điện phân với điện trường lưỡng cực, nghĩa là mỗi PEM một điện áp (sơ đồ mạch điện nối tiếp), sang sơ đồ điện phân với điện trường đơn cực (monopolar), nghĩa là một điện áp dùng cho tất cả các PEM (sơ đồ mạch điện nối song song) hoặc sơ đồ điện phân kết hợp điện trường đơn cực và điện trường lưỡng cực (sơ đồ mạch hỗn hợp song song và nối tiếp).

Ứng dụng hiệu ứng HHDH vào thực tiễn nhằm hoạt hóa các hệ thống nước luôn mang giá trị định hướng bảo vệ thiên nhiên, góp phần không nhỏ vào việc giải quyết các vấn đề sinh thái trong nhiều lĩnh vực khác nhau bằng cách giảm thiểu chi phí nước, hóa chất độc hại, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho việc ứng dụng công nghệ không chất thải. Mặc dù vậy, các công nghệ có sử dụng hiệu ứng hoạt hóa cho các hệ thống nước cho đến nay vẫn chưa nhận được sự ủng hộ rộng rãi. Nguyên nhân có thể là do tính phức tạp về bản chất lí - hóa cũng như sự thiếu vắng các phương pháp phân tích đáng tin cậy để có thể kiểm soát các thay đổi diễn ra trong các hệ dung dịch nước dưới tác dụng của hiệu ứng HHDH.

Trên cơ sở các buồng điện hóa PEM-3 này các nhà khoa học Nga của Viện Nghiên cứu và Thử Nghiệm Công nghệ y học thuộc Bộ Y tế LB Nga (nay là Viện Các hệ thống và Công nghệ điện hóa V. Bakhir) đã chế tạo và đưa vào sản xuất hàng loạt các thiết bị HHDH có tên gọi chung là STEL, cho phép sản xuất từ dung dịch muối ăn các dung dịch anolit có hoạt tính khử trùng đặc biệt cao nhờ có chứa các chất oxy hóa cực kỳ hoạt động như HOCl, ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon, oxy nguyên tử, oxy phân tử đơn <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, các gốc tự do như HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, ClO v.v... Các chất oxy hóa này sau khi thực hiện công việc khử trùng chủ yếu sẽ trở về dạng chất không gây độc hại cho môi trường.

Điều đáng lưu ý là các chất oxy hóa giả bền này cũng được sinh ra trong cơ thể sống trong các quá trình thực bào. Các tế bào của động vật cao cấp trong vòng đời của mình, thí dụ trong các phản ứng của cytochrom P-450 trong quá trình thực bào làm tê liệt các tế bào vi khuẩn, đã sản sinh và sử dụng hàng loạt các chất oxy hóa hoạt tính cao như O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>•</sup>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, HO<sup>•</sup>, ClO<sup>-</sup> v.v...



Hình 4. Thiết bị STEL-10N-120-01 do hãng Monsanto (USA) chế tạo, công suất 4 kW và năng suất 1000 lít/giờ.

Khoa học ngày nay đã xác định được rằng các tác nhân oxy hóa hoạt tính cao được tạo ra chủ yếu là từ hydrogen peroxit và axit hypoclorơ (HClO) có trong các tế bào thực bào [19]. Trong mỗi một nhịp thở có tới 28 % tổng số khối lượng oxy do các bạch cầu trung tính tiêu thụ được sử dụng để tạo HClO. Axit hypoclorơ trong các tiểu thực bào được tạo ra từ hydrogen peroxit và ion clorua. Phản ứng này được xúc tác bởi men myeloperoxidaza (MPO):  $H_2O_2 + Cl^- \rightarrow [Cat(MPO)] \rightarrow HOCl + OH^-$

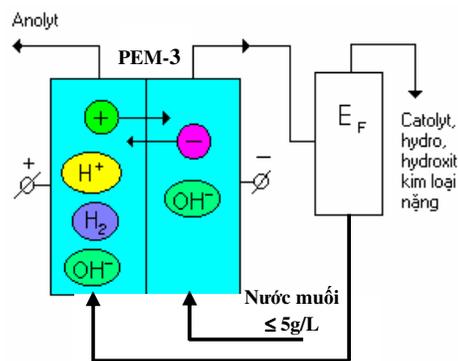
Đồng thời, sự phân hủy tự nhiên của  $H_2O_2$  trong môi trường nước luôn tạo ra các chất có hoạt tính kháng khuẩn cao như:  $HO_2^-$  - anion hydroperoxit ( $H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$ );  $O_2^{2-}$  - peroxit-anion ( $OH^- + HO_2^- \rightarrow O_2^{2-} + H_2O$ );  $O_2^-$  - superoxit-anion ( $O_2^{2-} + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + OH^- + OH^\bullet$ );  $HO_2^\bullet$  - gốc hydrogen peroxit ( $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$ );  $HO_2^-$  - hydrogen superoxit ( $O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-$ ). Ngoài ra, ở đây còn có thể hình thành phân tử ôxy đơn cực kì hoạt động  $^1O_2$ : ( $ClO^- + H_2O_2 \rightarrow ^1O_2 + H_2O + Cl^-$ ). Vì vậy cơ thể động vật máu nóng phải sở hữu một hệ thống chống oxy hóa mạnh để có thể ngăn chặn tác dụng độc hại của các thành phần oxy hóa nói trên đối với các cấu trúc tế bào quan trọng của cơ thể sống. Màng tế bào động vật máu nóng được bảo vệ bởi 3 lớp lipoprotein với nhiều liên kết đi-en có khả năng cho điện tử nên có thể vô hiệu hóa các tác nhân oxy hóa này, trong khi các tế bào vi sinh vật không có lớp bảo vệ nói trên nên chúng dễ dàng bị tiêu diệt dưới tác dụng của các chất oxy hóa nói trên [18].

Có thể thấy các chất oxy hóa hoạt tính cao của dung dịch anolit ANK được điều chế trên thiết bị HHDH kiểu STEL có thành phần tương tự như các chất oxy hóa được tạo ra trong các tế bào thực bào của động vật cấp cao. Các tác nhân oxy hóa này tồn tại ở trạng thái giả bền, nên thành phần của chúng luôn thay đổi theo thời gian, vì vậy không một loài vi khuẩn nào có thể thích nghi chống lại tác dụng của chúng [18].

Nhờ có những tính chất hết sức đặc biệt này mà các thiết bị HHDH kiểu STEL chuyên sản xuất dung dịch anolit ANK được sử dụng rộng rãi tại nhiều nước phát triển trên thế giới như Anh, Pháp, Ý, Tây Ban Nha, Phần Lan, Mỹ, Brazil, Nam Phi v.v.... Hình 4 trình bày thiết bị STEL 10N-120-01 do hãng Monsanto (USA) chế tạo theo bản quyền của Tổ hợp KH-SX “EKARAN” Liên bang Nga (Viện Các Hệ thống điện hóa và Công nghệ của VS. Bakhir cũng là thành viên của Tổ hợp này), công suất 1000 lít/giờ, sử dụng trong các xí nghiệp chăn nuôi gia cầm và các trại lính của quân đội Mỹ.

### 3. PHÁT TRIỂN ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ HHDH Ở VIỆT NAM

Những năm gần đây Viện Công nghệ môi trường trên cơ sở các mô đun PEM-3 nhập từ Nga đã chế tạo thành công thiết bị HHDH kiểu STEL dưới tên gọi ECAWA, cho phép điều chế các dung dịch anolit trung tính (gọi tắt là ANK) với công suất từ 20 - 500 lít/giờ, thế oxy hóa khử ORP 800 - 900 mV và nồng độ clo hoạt tính 300-350 mg/lít. Sơ đồ nguyên lí hoạt động của thiết bị ECAWA thu nhận dung dịch anolit trung tính được dẫn ra trên hình 5, trong đó dung dịch muối  $NaCl$  loãng trước tiên được dẫn vào khoang catốt để tạo ra sản phẩm có pH 10 - 11 và chứa các vi bọt khí hydro. Sau khi được tách một phần khí và thải khoảng 20 - 25 % lưu lượng dưới dạng catolit, dung dịch được dẫn vào



Hình 5. Sơ đồ nguyên lí hoạt động của thiết bị ECAWA sản xuất anolit ANK.

buồng anốt để thu nhận dung dịch anolit trung tính ANK (pH 6,5 – 7,5). Hình 6 trình bày hệ thiết bị ECAWA-60 do Viện CNMT thiết kế chế tạo trên cơ sở các mô đun PEM-3 được nhập từ Nga. Ngày nay các thiết bị ECAWA với công suất khác nhau do Viện CNMT chế tạo đã được đưa vào áp dụng tại nhiều cơ sở y tế, chăn nuôi và chế biến thủy sản trong cả nước. Các thiết bị ECAWA đang hoạt động có hiệu quả trong nhiều cơ sở y tế từ cấp huyện trở lên trên toàn quốc.



Hình 6. Hệ thiết bị ECAWA-60 do Viện CNMT thiết kế chế tạo.

Các thông số kỹ thuật của thiết bị hoạt hóa điện hóa ECAWA-60 công suất 60lít/giờ do Viện CNMT thiết kế chế tạo được thể hiện trên bảng 1. Số liệu dẫn ra cho thấy việc sản xuất tại chỗ dung dịch anolit đơn giản và kinh tế, chỉ cần 300g muối ăn và 0,4 kWh điện là sau một giờ có thể sản xuất 60 lít dung dịch anolit trung tính với ORP đạt 800 - 900 mV và nồng độ clo hoạt tính 300 - 350 mg/lít, trong khi để khử trùng mặt bằng sản xuất, dụng cụ lao động và sản phẩm chế biến thủy sản người ta thường sử dụng nồng độ anolit trong khoảng 50 - 100 ppm.

Trong vài thập kỉ qua Viện Các Hệ thống Điện hóa và Công nghệ (CHTĐH&CN) thuộc Viện HLYH Nga tiếp tục nghiên cứu phát triển và cải tiến

các loại thiết bị HHDH, đặc biệt là các thiết bị kiểu STEL nhằm tới mục tiêu tạo ra các phương tiện khử trùng ngày càng mang tính thân môi trường hơn, hoạt tính khử trùng cao hơn với trạng thái giả bền kéo dài hơn. Để đạt được mục tiêu đó các nhà nghiên cứu của Viện CHTĐH&CN đã thiết kế chế tạo một số kiểu PEM mới với kết cấu và thành phần lớp phủ điện cực được cải tiến, cho phép thu nhận các dung dịch ANK hoạt tính cao nhưng sử dụng nồng độ muối ngày càng thấp, với TDS không lớn hơn TDS của nước máy, đồng thời thiết kế mới các sơ đồ dòng chảy của thiết bị STEL, cho phép không sử dụng các chất điện li chứa clo, đáp ứng đầy đủ các nhiệm vụ đề ra ở trên.

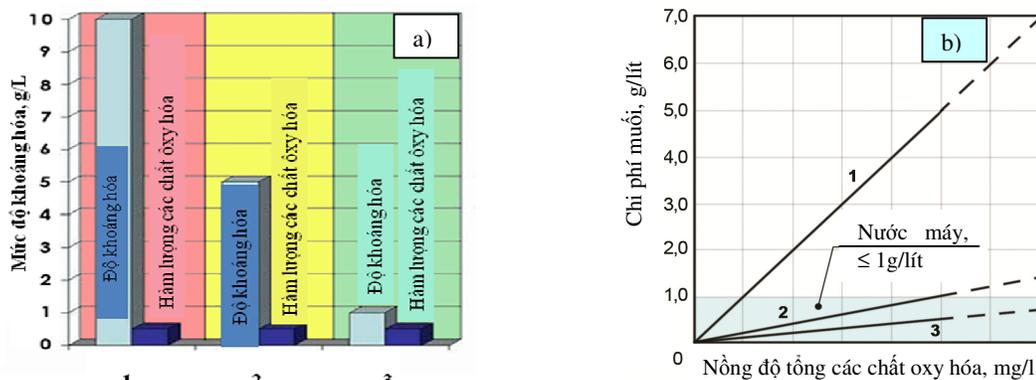
Bảng 1. Các thông số kỹ thuật của thiết bị ECAWA-60 do Viện CNMT thiết kế chế tạo.

Thông số kỹ thuật	Đơn vị tính	Giá trị đo được
- Nồng độ muối đầu vào	g/lít	4 - 6
- Dòng điện	A	6 - 8
- Điện áp	V	38,0 – 42,0
- Lưu lượng Anolit	lít/giờ	60 ± 2,0
- pH	đv	6,5 - 7,5
- Thế oxy hóa khử (ORP)	mV	800 ± 900
- Nồng độ các chất oxy hóa*	mg/lít	300 - 350
- Chi phí điện năng:	kWh	0,4
- Số lượng mô đun PEM-3	bộ	4

\*Nồng độ các chất oxy hóa có mặt trong dung dịch anolit được quy về nồng độ clo hoạt tính và xác định bằng cách chuẩn độ lượng iốt tạo thành với dung dịch thiosunphat.

Kết quả nghiên cứu thu được đã cho phép các nhà khoa học của Viện CHTĐH&CN chế tạo ra các thiết bị STEL kiểu mới kèm theo các sơ đồ dòng chảy độc đáo, cho phép hoạt hóa các dung dịch điện li có nồng độ muối thấp và không chứa clo, như các muối sunfat, phosphat, cacbonat, acetat ..., trong khi dung dịch ANK thu được vẫn giữ được hoạt tính giá bền cao.

Kết quả nghiên cứu này hết sức có ý nghĩa xét theo quan điểm an toàn sinh thái và hiệu quả tác dụng của sản phẩm. Bởi vì dung dịch anolit chứa lượng muối dư cao, ngoài khả năng ăn mòn cao, còn làm cho protein trên tế bào sinh vật co rút lại làm cho sự tiếp cận của chất oxy hóa với tế bào vi khuẩn bị cản trở dẫn đến hiệu quả sát trùng của anolit bị suy giảm [20]. Ngoài ra, nếu trong nguồn nước cần xử lý có cả các chất hữu cơ, thì các chất oxy hóa chứa clo có nguy cơ tạo ra các chất halogen metan có khả năng gây ung cho người sử dụng. Hình 8 mô tả sự biến thiên của hàm lượng muối dùng để tổng hợp dung dịch anolit ANK có cùng tổng nồng độ các chất oxy hóa theo các giai đoạn phát triển của các thiết bị HHĐH được thể hiện trên. Giai đoạn 1 thuộc thể hệ các thiết bị sản xuất anolit có pH thấp, đòi hỏi lượng muối tiêu hao lớn hơn 5 g/lít do đó có tính ăn mòn cao và hiệu quả chuyển hóa muối không cao. Giai đoạn 2 – thể hệ của các thiết bị STEL-ANK (STEL-ANK-120-10N) có mức độ tiêu hao muối ăn trên dưới 5 g/lít và có thể tạm gán cho chúng tên ANK “kinh điển” do các thiết bị thể hệ này đã được sử dụng rộng rãi tại nhiều quốc gia trên thế giới. Giai đoạn 3 là thể hệ của các thiết bị STEL mới nhất, mà đại diện điển hình là các chủng loại thiết bị STEL-ANK-M và STEL-ANK-PRO. Trên hình 7b có thể thấy các thiết bị HHĐH thuộc thể hệ 3 có chỉ số tiêu hao muối đã đạt tới mức độ gần lí tưởng – dưới 1g/lít, tương đương nồng độ TDS trong nước máy.



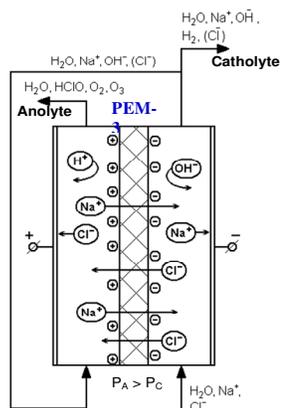
Hình 7. Chi phí muối cho việc tổng hợp dung dịch ANK có cùng nồng độ tổng các chất oxy hóa biến thiên theo các giai đoạn phát triển của các thiết bị HHĐH (a), so sánh với TDS trong nước máy (b).



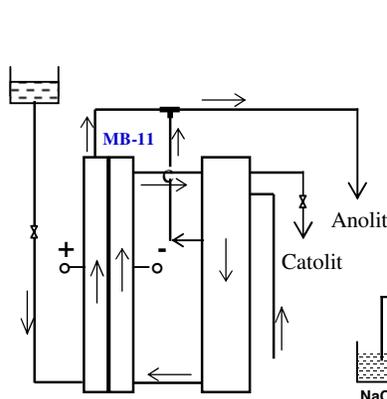
Hình 8. Thiết bị HHĐH thể hệ II ECAWA-D-500, công suất 500 lít/giờ, do viện CNMT thiết kế và chế tạo.

Cùng với việc triển khai đưa vào áp dụng tại nước ta các loại thiết bị HHDH khác nhau mà viện Các Hệ thống Điện hóa và Công nghệ liên tục đưa vào những cải tiến ngày càng tiên tiến hơn, tại VCNMT chúng tôi đã tiến hành các nghiên cứu và thiết kế chế tạo các thiết bị HHDH chủ yếu nhằm mục đích tìm ra những sự khác biệt về sơ đồ lắp đặt thiết bị, về các tính chất giả bền của các dung dịch HHDH cũng như các đặc trưng khử trùng của chúng trong điều kiện cụ thể tại Việt Nam để nâng cao hiệu quả ứng dụng công nghệ HHDH tại nước ta. Trên cơ sở sử dụng các mô đun PEM-3 nhập khẩu từ LB Nga Viện CNMT đã chế tạo thành công các thiết bị HHDH kiểu STEL-ANK “kính điện” với công suất từ 20 - 500 lít/giờ. Các thiết bị này hiện đang hoạt động trên khắp miền đất nước. Hình 8 trình bày thiết bị HHDH thế hệ II ECAWA D-500 do Viện CNMT chế tạo cho phép thu nhận 500 lít/giờ anolit ANK với nồng độ clo hoạt tính 300 - 350 mg/lít và ORP = 800 - 900 mV.

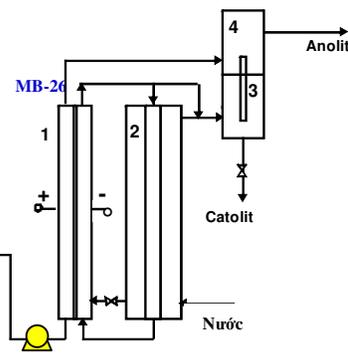
Tính năng của 3 loại thiết bị STEL thuộc thế hệ 2 và 3 do phía đối tác Nga chuyển giao [21] đã được nghiên cứu đánh giá. Khác với các dạng thiết bị HHDH khác, trong sơ đồ dòng chảy của các thiết bị kiểu STEL một phần catolit được cho hòa trộn với dòng anolit đầu ra để thu nhận dung dịch anolit trung tính ANK. Hình 9, 10, 11 dẫn ra 3 thiết bị STEL thuộc thế hệ 2 và 3, trong đó thiết bị thế hệ 2 sử dụng buồng điện hóa PEM-3 (STEL-120-10N-01), trong khi hai thiết bị thuộc thế hệ 3 sử dụng mô đun MB-11 và MB-26. Hình ảnh của các mô đun MB-11 và MB-26 thể hiện trên hình 12 cho thấy MB-11 có kích thước tương tự mô đun PEM-3 (xem hình 3), trong khi MB-26 có kích thước lớn hơn đáng kể. Hình 9 cho thấy trên thiết bị thế hệ 2 STEL-120-10N dung dịch ANK “kính điện” được điều chế bằng cách trước tiên cho dịch muối chạy qua khoang catốt của mô đun PEM-3 rồi sau đó hướng nó đi vào buồng anot. Anolit trung tính thu được có nồng độ clo hoạt tính 300 - 350 mg/l với TDS ~ 5000 mg/lít.



Hình 9. STEL-120-10N-01  
Độ khoáng hóa  $\geq 5000$  mg/L;  
[Ox] = 300 - 350 mg/L;  
Công suất = 15-20L/giờ  
Mô đun PEM-3.



Hình 10. STEL-ANK-M  
Độ khoáng hóa:  $\leq 1000$  mg/L;  
[Ox] = 500 - 800 mg/L;  
Công suất = 15-20L/giờ;  
Mô đun MB-11.



Hình 11. STEL-ANK-PRO  
Độ khoáng hóa:  $\leq 1000$  mg/L;  
[Ox] = 500 - 800 mg/L;  
Công suất = 100L/giờ;  
Mô đun MB-26, 4 bộ.

Hình 10 thể hiện nguyên lý hoạt động của thiết bị STEL-ANK-M: Dòng nước máy trước đó đã được làm sạch bằng trao đổi ion được dẫn vào bộ điều hòa catolit, trong đó một phần nước đi vào khoang catốt để tham gia vào chu trình chuyển động quay vòng của catolit nhờ lực đẩy lên của các vi bọt khí hydro hình thành trên bề mặt catốt trong quá trình điện phân (xem hướng mũi tên trên hình vẽ). Đồng thời dung dịch muối nồng độ 50 - 60 g/l được bơm định lượng vào khoang anot của mô đun điện hóa MB-11 với lưu lượng nhỏ hơn 50 lần lưu lượng nước đầu vào,

sao cho sau khi được pha trộn với dòng catolit có thể thu nhận dung dịch anolit trung tính với TDS không vượt quá 1 g/l, nghĩa là xấp xỉ hàm lượng TDS của nước sinh hoạt. Điều này rất quan trọng, bởi vì độ khoáng hóa càng nhỏ thời gian sống của các chất ôxy hóa giả bền càng được kéo dài nhờ có lớp vỏ hydrat vững chắc bao quanh [20]. Dung dịch ANK “M” thu được với lưu lượng 15 l/giờ có nồng độ các chất oxy hóa 480 - 500 mg/l tính theo clo hoạt tính và TDS ≤ 1000 mg/l.



Hình 12. Mô đun MB-11 và MB-26.

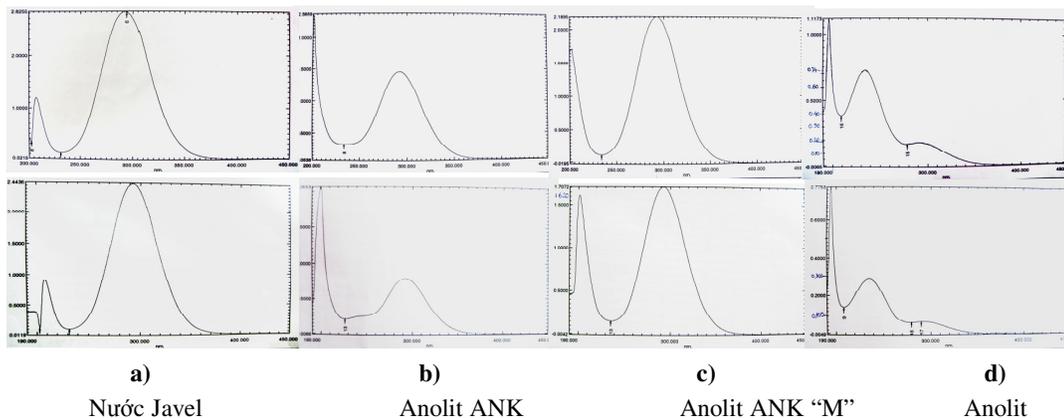
Hình 11 trình bày sơ đồ dòng chảy của thiết bị STEL-ANK-PRO sản xuất dung dịch anolit trung tính ANK-PRO công suất 100 lít/giờ. Thiết bị gồm 4 mô đun MB-26, trong đó dung dịch muối đầu vào (nồng độ 100 - 150 g/l) được xử lý anốt với màng ngăn chọn lọc ion cho phép thu nhận dung dịch catolit nồng độ cao, tạo điều kiện thuận lợi cho việc kết tủa loại bỏ các hydroxit kim loại nặng trong dung dịch muối. Trong thiết bị này dòng catolit quay vòng được tạo ra hoàn toàn bởi lượng nước thẩm từ khoang anốt sang. Nước máy đưa vào bộ trao đổi nhiệt có nhiệm vụ làm mát dòng catolit chuyển động trong chu trình kín được bão hòa hydro, đồng thời pha loãng catolit trước khi đi vào buồng tuyển nổi (3) và sau đó đi lên ngăn buồng trên (4) nhập với dòng anolit từ khoang anốt đến để thu nhận dung dịch anolit trung tính ANK-PRO. Dung dịch ANK-PRO thu được có nồng độ clo hoạt tính khoảng 500 mg/l và TDS không vượt quá 1000 mg/l. Hình ảnh MB-11 và MB-26 dẫn ra trên hình 12 cho thấy sự khác biệt về kích thước hình học của chúng: MB-11 có kích thước tương tự PEM-3 nhưng khác biệt về thành phần lớp phủ anốt, trong khi MB-26 có kích thước lớn hơn đáng kể.

Bảng 2. Đặc trưng lý-hóa của các dung dịch anolit ANK sản xuất trên các thiết bị STEL cải tiến so sánh với dung dịch hypochlorit natri [21].

Tên dung dịch điện hóa	Thiết bị điều chế, đặc trưng	Đặc trưng lý hóa của các dung dịch anolit ANK							
		[Cl] <sub>act</sub> <sup>'</sup> (mg/l)		ORP, (mV)		TDS, (mg/l)		pH	
		a	b	a	b	a	b	a	b
Anolit ANK “kinh điển”	STEL-120-10N-01, công suất 60l/giờ	355	348	860	845	5200	5200	7,40	7,40
Anolit ANK “M”	STEL-ANK “M”, mô đun MB-11, công suất 15l/giờ	497	480	840	800	1150	1145	7,12	7,08
Anolit ANK-PRO	STEL-ANK-PRO, mô đun MB-26, công suất 100l/giờ	515	502	910	876	900	897	6,75	6,80
Nước Javen	Bình điện phân không màng ngăn	710	712	750	740	12500	12500	9,3	9,2

a) Đo ngay trong ngày điều chế; b) Đo sau 4 tuần bảo quản.

Bảng 2 trình bày các đặc trưng lý hóa của các dung dịch anolit ANK sản xuất trên các thiết bị HHDH kiểu STEL được xác định ngay sau khi điều chế và sau 4 tuần bảo quản. Thế oxy hóa khử ORP là một chỉ số quan trọng để đánh giá mức độ giả bền của dung dịch điện hóa, so sánh với dung dịch hypoclorit natri (nước Javen). Có thể thấy cả 3 dung dịch anolit ANK đều thể hiện hoạt tính giả bền cao so với dung dịch hypoclorit natri, bởi vì mặc dù nồng độ clo hoạt tính của chúng thấp hơn đáng kể so với dung dịch nước Javen nhưng ORP đều cao hơn.



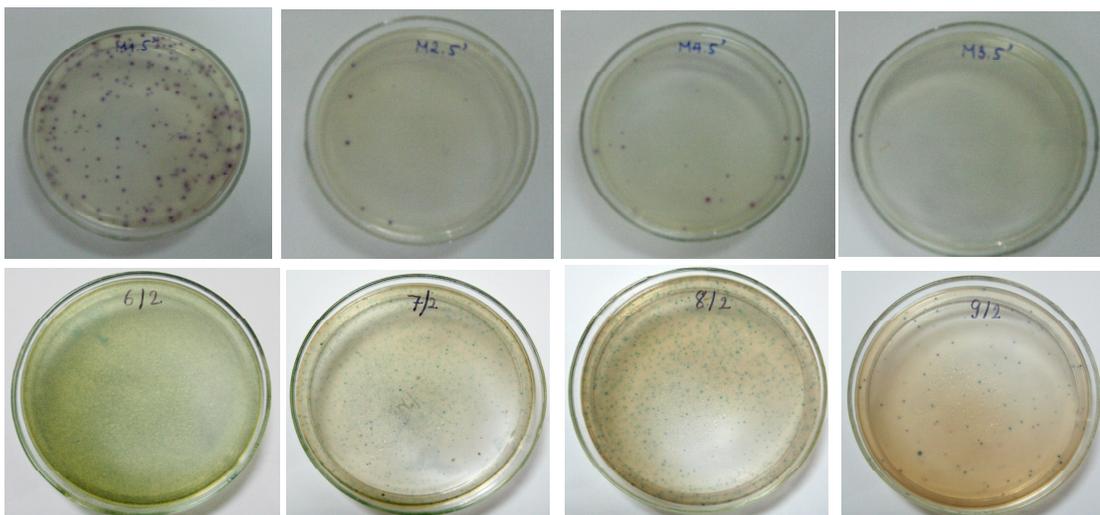
Hình 13. Phổ hấp thụ UV-VIS của các dung dịch anolit ANK so sánh với phổ nước Javel, đo ngay sau khi điều chế (hàng trên) và sau 4 tuần bảo quản (hàng dưới) [21].

Tính giả bền của các dung dịch anolit ANK so sánh với nước Javen thể hiện rõ trên các phổ hấp thụ UV-VIS của chúng được đo ngay sau khi điều chế và sau 4 tuần bảo quản. Phổ hấp thụ của các dung dịch điện hóa khử trùng dẫn ra trên hình 13 cho thấy tất cả các dung dịch anolit ANK thu nhận được từ các thiết bị HHDH kiểu STEL đều có hoạt tính giả bền thể hiện qua tỷ số chiều cao giữa các đỉnh vùng  $\leq 210$  nm và vùng 290 nm

Riêng trên phổ ANK-PRO còn thấy có đỉnh 235 nm với cường độ lớn hơn đỉnh 290 nm (hình 13d). Sự xuất hiện của đỉnh này trong dung dịch anolit ANK-PRO hiện vẫn chưa được làm sáng tỏ. Ngoài ra, mức độ hoạt hóa của anolit ANK-PRO cao hơn đáng kể so với dung dịch ANK “M” mặc dù sơ đồ dòng chảy của chúng gần giống nhau. Đó có thể là do tính chất đặc biệt của lớp phủ anot cũng như sự khác biệt về sơ đồ dòng chảy của STEL-ANK-PRO cho phép loại bỏ hydroxit kim loại nặng triệt để hơn so với thiết bị STEL-ANK “M” (hình 13c).

So sánh phổ hấp thụ của các dung dịch anolit ANK “kinh điển”, ANK “M” và ANK-PRO được đo ngay trong ngày điều chế và sau 4 tuần bảo quản cho thấy đỉnh hấp thụ 235 và 290 nm của ANK-PRO giảm mạnh nhất, trên 60 %, giảm nhiều hơn so với anolit ANK “kinh điển”, trong đó dung dịch anolit đầu ra không hòa trộn với catolit. Kết quả phân tích phổ hấp thụ cũng cho thấy mức độ giả bền của dung dịch anolit ANK “M” không cao, với các đỉnh hấp thụ có dạng gần giống với phổ của nước Javel. Điều đó chứng tỏ hoạt tính giả bền của dung dịch ANK-PRO cao nhất trong số các dung dịch khảo sát.

Những điều trình bày trên được củng cố thêm bởi kết quả xác định hoạt tính khử trùng của các dung dịch khảo sát (hình 14). Với nồng độ clo hoạt tính 1 mg/l và thời gian phơi nhiễm 5 phút, mật độ *E. coli* hầu như giảm rất ít ở nước Javel, trong khi chúng bị diệt hoàn toàn trong dung dịch anolit ANK-PRO, còn trong các dung dịch ANK và ANK “M” số *E. coli* sống sót tương ứng là 8 và 17 cfu/ml.



Nước Javel

Anolit ANK

ANK "M"

ANK-PRO

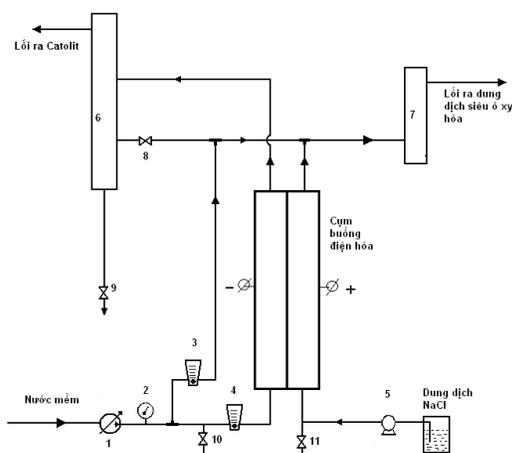
Hình 14. Kết quả xác định hoạt tính khử trùng (*E.coli*) của các dung dịch anolit ANK và nước Javel [21]:

Hàng trên: hoạt tính kháng khuẩn của các dung dịch được xác định ngay sau khi điều chế;  $[Cl]_{ht} = 1$  ppm; mật độ vi khuẩn  $10^4$  cfu/ml; thời gian tiếp xúc 5 phút,

Hàng dưới: hoạt tính kháng khuẩn của các dung dịch được xác định sau 4 tuần điều chế;  $[Cl]_{ht} = 2$  ppm; mật độ vi khuẩn  $10^6$  cfu/ml; thời gian tiếp xúc 5 phút.

Kết quả xác định hoạt lực khử trùng của các dung dịch ANK sau 4 tuần bảo quản cho thấy hoạt tính khử trùng của anolit ANK-PRO bị suy giảm ít nhất, bởi vì trên đĩa Petri số vi khuẩn sống sót có thể đếm được, trong khi các đĩa chứa anolit ANK và anolit ANK "M" tuy mật độ *E. coli* đã giảm đáng kể so với mẫu nước Javel nhưng vẫn không thể đếm được do còn quá nhiều.

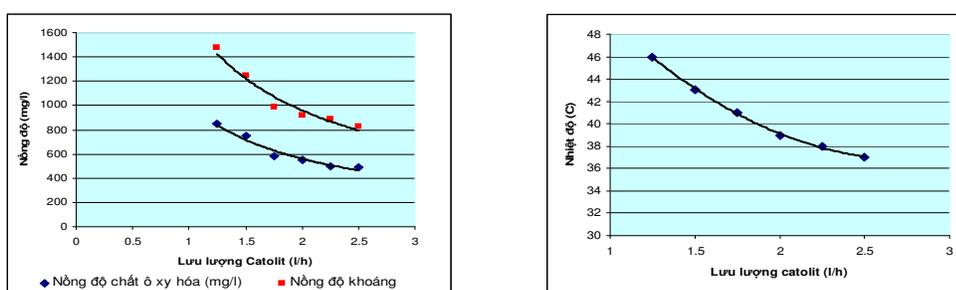
Từ những kết quả nghiên cứu khảo sát về tính năng của các thiết bị STEL-ANK cải tiến do Viện CHTĐH&CN cung cấp Viện CNMT đã triển khai nghiên cứu thiết kế chế tạo hệ thiết bị STEL-ANK-M dưới tên gọi "SUPOWA" trên cơ sở nhập các bộ mô đun MB-11 và cải tiến sao cho phù hợp với điều kiện khí hậu nhiệt đới của Việt Nam. Để khắc phục hiện tượng đóng cặn do hình thành các muối khó tan của các kim loại nặng trong khoang catốt và sự tăng nhiệt độ quá cao của buồng phản ứng điện hóa khi vận hành trong điều



Hình 15. Sơ đồ thủy lực của thiết bị HHĐH kiểu STEL-ANK-M "SUPOWA".

kiện khí hậu ở nước ta, trong sơ đồ dòng chảy cải tiến của chúng tôi đường catolit không quay vòng như trong các sơ đồ trên hình 9 và 10 mà được xả thải trực tiếp (hình 15).

Ở các thiết bị ECAWA chế tạo theo sơ đồ của thiết bị STEL thế hệ 2 (hình 9), dung dịch muối 0,5 % được bơm với lưu lượng lớn khoảng 18 - 20 lít/h vào buồng catốt nên nhiệt độ của buồng phản ứng thường không cao. Quan sát sơ đồ hình 15 có thể dễ dàng nhận ra rằng lưu lượng catolit càng lớn thì nồng độ các chất oxy hóa, tổng nồng độ khoáng (TDS) của supowa và nhiệt độ của buồng phản ứng đều giảm. Hình 16 cho thấy sự phụ thuộc của nồng độ các chất oxy hóa và độ khoáng hóa của dung dịch ANK vào lưu lượng dòng catolit. Như vậy, khi tăng lưu lượng dòng catolit ta dễ dàng giảm được nhiệt độ buồng phản ứng và nồng độ khoáng trong anolit giảm theo (dưới 1 g/l). Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lưu lượng catolit sẽ làm giảm nồng độ các chất ô xy hóa của supowa xuống dưới 500 mg/l. Vì vậy, lưu lượng catolit nên được chọn là từ 2,0 đến 2,5 /h.



Hình 16. Sự phụ thuộc của nồng độ các chất oxy hóa và độ khoáng hóa của dung dịch ANK vào lưu lượng dòng catolit.

Như vậy, sơ đồ dòng chảy của thiết bị SUPOWA đã cho phép kiểm soát nhiệt độ của buồng điện phân và nồng độ các chất oxy hóa cũng như độ khoáng hóa của sản phẩm ANK có thể được kiểm soát dễ dàng bằng cách thay đổi tốc độ dòng catốt.

Thiết bị vận hành với độ ổn định rất cao, như được thể hiện trên bảng số liệu thực nghiệm (bảng 3) dưới đây.

Bảng 3. Mức độ ổn định các thông số của SUPOWA.

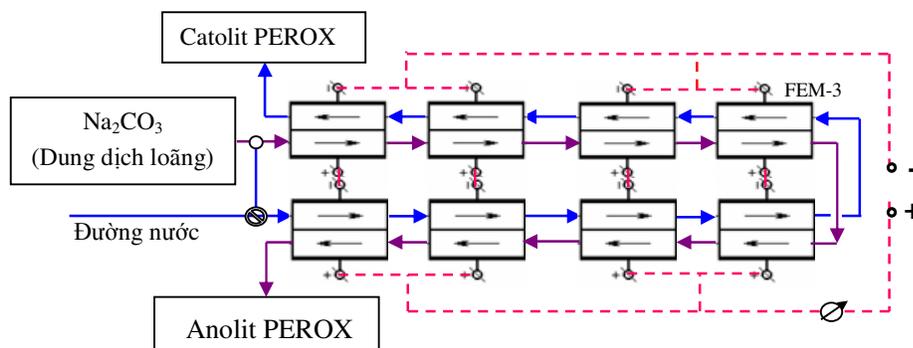
Thời gian lấy mẫu	10 h	11 h	12 h	14 h	15 h	16 h	Trung bình
pH	6,75	6,88	7,01	6,92	6,97	7,12	6,95 ± 0,13
ORP( mV)	906	902	890	912	912	922	907± 10,8
TDS( mg/L)	943	912	915	958	940	956	937 ± 19,7
[Cl]( mg/l)	510	515	500	495	505	515	506 ± 8,2
T <sup>0</sup> C	37	38	37	37	37	38	

#### 4. ANOLIT-PEROX – SẢN PHẨM NGHIÊN CỨU MỚI

Một trong những thành tựu nổi bật trong những năm gần đây của Viện CHTĐH&CN là thiết bị STEL-PEROX - một phương tiện diệt khuẩn hữu hiệu và thân thiện môi trường bậc nhất

nờ khả năng tạo ra dung dịch peroxicacbonat với hoạt tính kháng khuẩn đặc biệt cao nhưng không chứa các hợp chất clo độc hại. Điểm nổi trội ở quy trình tổng hợp dung dịch peracacbonat trong thiết bị STEL-PEROX là dung dịch cacbonat đầu vào có nồng độ rất thấp (0,4 - 1,0g/l), chỉ tương đương độ khoáng hóa của nước ăn uống.

STEL-PEROX là một thiết bị HHĐH rất được chờ đón bởi các nhà sản xuất thuộc các lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là trong các ngành chế biến. Bởi vì ngày nay việc sử dụng các chất sát trùng có chứa clo bị kiểm soát ngày càng nghiêm ngặt. Tháng 5-2008 tại Mỹ, Tổ chức Lương-Nông Liên hiệp quốc (UN FAO) đã tổ chức cuộc hội thảo quốc tế về các chất khử trùng chứa clo nhằm đánh giá lại các đặc tính khử trùng của chúng [23]. Tại đây các nhà khoa học đã cho thấy các chất sát trùng chứa clo có thể để lại dư lượng trên sản phẩm chế biến, có khả năng hình thành sản phẩm phụ halogen hữu cơ độc hại trên bề mặt thịt cá, mà trước đây không phát hiện được do độ nhạy hạn chế của phương pháp phân tích. Người ta cũng đã đưa ra khuyến cáo chế tạo các chất sát trùng mới không chứa clo [24]. Trong khi đó ở nước ta hầu hết các cơ sở CBTS cho đến nay vẫn sử dụng canxi hypoclorit  $Ca(OCl)_2$  dạng rắn, có hàm lượng clo hoạt tính trên dưới 70 % để khử trùng nước, dụng cụ, sản phẩm và nhà xưởng. Tuy nhiên, canxi hypoclorit do độ hòa tan kém nên thường để lại cặn trên sản phẩm, đồng thời trong quá trình pha chế thành dung dịch khí clo thoát ra mạnh, gây ô nhiễm môi trường, làm ảnh hưởng đến sức khỏe công nhân. Trong tình hình như vậy, việc nghiên cứu chế tạo và đưa vào áp dụng thiết bị STEL-PEROX tại nước ta là rất thiết thực.



Hình 17. Sơ đồ mạch điện và dòng chảy của thiết bị STEL-PEROX thu nhận dung dịch anolit-PEROX từ dung dịch cacbonat kiềm loãng [22].

Trên cơ sở các mô đun FEM-3 được nhập từ LB Nga và sơ đồ công nghệ do VCHTĐH&CNVB cung cấp, Viện Công nghệ môi trường đã thiết kế chế tạo thành công thiết bị STEL-PEROX cho phép thu nhận dung dịch peroxicacbonic (còn được gọi là anolit - PEROX) có hoạt tính khử trùng cao, thân môi trường và tác dụng kéo dài. Hình 17 trình bày sơ đồ mạch điện và hệ thống dòng chảy của thiết bị STEL-PEROX.

Dung dịch  $Na_2CO_3$  loãng được lần lượt cho chạy qua 8 khoang anốt trong khi nước được lần lượt chạy qua các khoang catốt và tại đầu ra ta thu được anolit perox dưới dạng peracacbonic hoặc monopercacbonic axit  $HOC(O)OOC(O)OH$  và  $HOC(O)OOH$ .

Các thông số kỹ thuật cơ bản của thiết bị STEL-PEROX và các chỉ số lí-hóa của các dung dịch anolit và catolit thu được trên thiết bị được trình bày trên bảng 4, trong đó có thể thấy độ khoáng hóa của dung dịch anolit PEROX thấp, tương đương độ khoáng hóa của nước ăn uống.

Bảng 4. Các thông số kỹ thuật của thiết bị STEL-PEROX và các chỉ số lí - hóa của các sản phẩm hoạt hóa [22].

Dung dịch HHĐH	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ], g/l	Dòng điện (A)	Điện áp (V)	Công suất (l/h)	TDS (mg/l)	pH	Thế oxy hóa khử ORP (mV)	[Chất oxy hóa] (mg/l)
Anolit	12	20-21	38 - 40	20 - 22	620-750	6.6-6.7	+700 - +800	60 - 65
Catolit	H <sub>2</sub> O			58 - 60	-	9 - 10	+250 - +350	-

Biến thiên của các chỉ số lí-hóa của dung dịch anolit-PEROX trong thời gian bảo quản 9 ngày trong bình đậy nắp kín được chỉ ra trên bảng 5. Có thể thấy nồng độ các chất oxy hóa và thế oxy hóa khử của dung dịch anolit PEROX suy giảm không nhiều sau 9 ngày bảo quản (ORP giảm 10 %, trong khi nồng độ các chất oxy hóa giảm 25 %).

Bảng 5. Biến thiên của các chỉ số lí - hóa của dung dịch anolit-PEROX phụ thuộc vào thời gian bảo quản (trong can đậy nắp kín) [22].

Thời gian bảo quản (ngày)	pH	Thế oxy hóa khử (mV)	[Chất oxy hóa] (mg/l)
1	6.68	786	67,4
2	6,87	770	61,8
3	6,90	771	57,5
4	6,95	754	57,5
5	6,95	748	56,8
8	7,00	726	51,5
9	6,74	710	49,7

Dung dịch anolit-PEROX đã được nghiên cứu hoạt tính kháng khuẩn trên một số vi khuẩn gây bệnh thường gặp trong chế biến thủy sản. Hoạt tính kháng khuẩn *in vitro* của anolit-PEROX đối với *E.coli* và *Salmonella spp.* được trình bày trên bảng 6.

Bảng 6. Hoạt tính kháng khuẩn *in vitro* của dung dịch anolit-PEROX ([các chất oxy hóa] = 50 mg/l) đối với *E. coli* và *Salmonella* ở mức độ pha loãng khác nhau [25].

Mẫu thí nghiệm	Mức độ pha loãng					
	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
<b>Nồng độ các chất oxy hóa = 50mg/l</b>						
<i>E.coli</i> (cfu/ml)						
Mẫu đối chứng (không có anolit)	*	*	*	>>	>>	10 <sup>2</sup>
Phơi nhiễm 5 phút	0	0	0	0	0	
Phơi nhiễm 10 phút	0	0	0	0	0	
Phơi nhiễm 15phút	0	0	0	0	0	
<i>Salmonella</i>						
Mẫu đối chứng (không có anolit)	*	*	*	>>	284	28
Phơi nhiễm 5 phút	>>	>>	>>	~ 1700		
Phơi nhiễm 10 phút	0	0	0	0		
Phơi nhiễm 15phút	0	3	1	0		

\* Không đếm được

Kết quả cho thấy sau 5 phút tiếp xúc với dung dịch anolit-PEROX nồng độ 50 mg/l *E.coli* bị tiêu diệt hoàn toàn trên các mẫu huyền phù có độ pha loãng khác nhau, trong khi *Salmonella* bị vô hiệu hóa hoàn toàn sau 10 phút phơi nhiễm. Bảng 7 thể hiện khả năng diệt khuẩn của anolit-PEROX trên sản phẩm mực của Việt Nam. Số liệu thực nghiệm dẫn ra cho thấy mật độ vi khuẩn trên sản phẩm mực đã giảm đáng kể sau khi mực được ngâm vào dung dịch anolit-PEROX nồng độ 50 mg/l của 30 phút. Cụ thể là thành phần TPC giảm 9 lần, *E.coli* và *Coliform* – 2 lần trong khi *Salmonella* bị loại trừ hoàn toàn (theo kết quả phân tích định tính). So sánh hoạt tính khử trùng của anolit-PEROX với anolit ANK có cùng nồng độ dẫn ra trên hình 10 thấy hoạt tính của chúng tương đương nhau. Kết quả thu được chỉ ra rằng đối với các chủng vi khuẩn khảo sát (*TTK*, *Coliform* và *Salmonella*) hoạt lực diệt khuẩn của dung dịch anolit-PEROX trong mọi trường hợp là tương đương so với dung dịch anolit ANK.

Bảng 7. Hiệu quả khử trùng của dung dịch Anolit-PEROX trên sản phẩm mực so sánh với dung dịch anolit ANK có cùng nồng độ clo hoạt tính 50 mg/l [25].

Mẫu	TPC cfu/g	<i>E.coli</i> cfu/g	<i>Coliform</i> cfu/g	<i>Salmonella</i> /25g
Đối chứng (rửa nước thường)	$1,9 \times 10^4$	< 10	27	+
Ngâm A. -Perox sau 15 phút	$3,2 \times 10^3$	< 10	< 10	-
<b>Error! Not a valid link.</b> hút	$5,2 \times 10^3$	< 10	10	-

Kết quả nghiên cứu cho thấy thiết bị STEL-PEROX có khả năng tạo ra dung dịch không độc hại do không tạo ra các chất chứa clo, nhưng có hoạt tính kháng khuẩn cao, cho phép tiêu diệt các loài vi khuẩn gây bệnh thường gặp trong CBTS như *E.coli*, *Coliform*, *Salmonella*. Với mật độ  $10^8$  cfu/ml *E.coli* bị tiêu diệt hoàn toàn sau 5 phút tiếp xúc với dung dịch anolit-PEROX nồng độ 50 mg/l và *Salmonella* – sau 10 phút tiếp xúc.

Dung dịch anolit-PEROX được sản xuất trên thiết bị STEL-PEROX, mặc dù có giá thành cao hơn anolit-ANK, nhưng hứa hẹn là một giải pháp hữu hiệu để khử trùng sản phẩm chế biến thủy sản có yêu cầu cao về dư lượng chất khử trùng còn lại trên sản phẩm sau xử lí.

## 5. KẾT LUẬN

Với sự hợp tác hơn 15 năm với viện CHTĐH&CN thuộc Viện HLYH LG Nga, trên cơ sở sử dụng các loại mô đun HHĐH nhập từ nước Nga, Phòng Công nghệ điện hóa môi trường thuộc Viện CNMT đã chế tạo thành công nhiều chủng loại thiết bị HHĐH kiểu STEL và đưa vào ứng dụng có hiệu quả tại nhiều cơ sở y tế, sản xuất trên khắp đất nước, góp phần thiết thực vào việc giảm thiểu ô nhiễm môi trường và nâng cao sức khỏe người lao động.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Федорова Л. С. (2003) - Научно-методические основы совершенствования и оптимизации выбора дезинфицирующих средств, *Матер. Вс. начн. Конф, «Задачи современной дезинфектологии и пути их решения»*, М., 136-139.

2. Бахир В. М., Леонов Б. И., Паничева С. А., Прилуцкий В. И., Шомовская Н. Ю. - Электрохимическая активация. Дезинфекция: проблемы и решения, Вестник новых медицинских технологий **4** (2003)14-18.
3. [www.bakhir.ru](http://www.bakhir.ru) Электрохимические системы и технологии В. Вахира: Установки СТЭЛ – история и новые горизонты.
4. Hoang Yu.-R., Hung Ye.-C., Hsu Sh.-Y, Huang Y.-W., Hwang D.-F.- Application of electrolyzed water in the food industry, Food Control **19** (2008) 329-345, Review.
5. Shimizu E., Hurusawa T. - Antiviral, antibacterial, and antifungal actions of electrolyzed oxidizing water through electrolysis, Dental Journal **37** (1992) 105501062.
6. Mori Y., Komatsu S., Hata Y. -Toxicity of electrolyzed strong acid aqueous solution – subacute toxicity test and effect on oral tissue in rats, Odontology **84** (1997) 619-626.
7. Oomory T., Oka T., Inuta T., Arata Y. -The efficiency of disinfection of acidic electrolyzed water in the presence of organic materials, Analytical Science **16** (2000) 365-369.
8. Sakurai Y., Ogoshi K., Kaku M., Kobayashi I. - Strongly acidic electrolyzed water: Valuable disinfectant of endoscopes, Digestive Endoscopy **14** (2002) 61-66.
9. Park H., Hung Y., Chung D. - Effects of chlorine and pH on efficacy of electrolyzed water for inactivating E.coli 0157:H7 and Listeria monocytogenes, Intern. J. Food Microbiology **91** (2004) 13-18.
10. Vorobjeva N. V., Vorobjeva L. I., Khodjaev E. Y. - The bactericidal effects of electrolyzed oxidizing water on bacterial strains involved in hospital infections, Artificial Organs **28** (2003) 590-592.
11. Len S. V., Hung Y. C., Erickson M., Kim C. - UV spectrophotometric characterization and bactericidal properties of electrolyzed oxidizing water as influenced by amperage and pH, J. Food Protection, **63** (2000) 1534-1537.
12. Liao L. B., Chen W. M., Xiao X. M. - The generation and inactivation mechanism of REDOX potential of electrolyzed oxidizing water, J. Food Eng. **78** (2007) 1326-1332.
13. Fabrizio K. A., Cutter C. N. - Comparision of electrolyzed oxidizing water with other anti microbial interventions to reduce pathogens on fresh pork, Meat Science **68** (2004) 463-468.
14. Bakhir V.M., Atajanov A.R., Mamajanov U.D. et al. - Activated substances. Some theoretical and practical issues, Proceedings of Uzbek Republic Academy of Sciences.Technical Sciences Series, N 5, 68-72, 1981.
15. Bakhir V.M., Kirpichnikov P.A., Liakumovich A.G. et al. -The mechanism of altering reactivity of activated substances, Proceedings of Uzbek Academy of Sciences. Techn. Sciences Series, N 4, 70-74, 1982.
16. Bakhir V.M., Spektor L.Ye. , Mamajanov U.D.- Physical nature of substance activation phenomena, Proceedings of Uzbek Academy of Sciences. Techn. Sciences Series, N1, 60-64, 1983.
17. Bakhir V.M., Kirpichnikov P.A.,Liakumovich A.G. et al., On the nature of electrochemical activation of media. Report of the USSR Academy of Sciences **286** (3) (1986) 663-666.
18. Bakhir V.M.- Electrochemical activation M., Scientific Research Institute of Medical

- Engineering, 1992. 2 parts. 657pp.
19. Леонов Б.И., Прилуцкий В.И., Бахир В.М.- Физикохимические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды, М.: ВНИИИМТ, 1999, 244стр.
  20. Электрохимическая активация: универсальный инструмент зеленой химии. Под ред. проф. В.М. Бахира. М., Институт Электрохимических Систем и Технологий Витольда Бахира, 2005, 176 с.
  21. N. Q. Bưu, N. H. Châu, Đ. T. Hiền, Phương N. T.- Phân tích đặc trưng của một số thiết bị hoạt hóa điện hóa kiểu STEL thông qua việc đánh giá mức độ giả bền và hoạt tính khử trùng của các dung dịch anolit thu được từ đó, Tạp chí Hóa học **48** (4A) (2010) 730 – 735.
  22. Bakhir V. M., N.Yu.Shomovskaya, Nguyen Hoai Chau, Nguyen Van Ha, Ngo Quoc Buu - Electrochemical synthesis of neutral peroxocarbonate solution used for disinfection, Tạp chí Hoá học **47** (5A) (2009) 242-246.
  23. Arbor Ann -Benefits and Risks of the Use of Chlorine-containing Disinfectants in Food Processing. Consultations and Workshops: Report of a Joint FAO/WHO Expert Meeting. MI, USA, 27-30 May 2008. FAO/WHO.
  24. А. И. Арчаков, И. И. Карузина. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии. Вестник АМН СССР, 1988, №1, – с. 14 – 28.
  25. Lê Anh Bằng, Ngô Quốc Bưu, Nguyễn Hoài Châu, Nguyễn Văn Hà. Nghiên cứu tổng hợp dung dịch sát trùng peroxocarbonat không bền và triển vọng ứng dụng của nó trong chế biến thủy sản, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **48** (2) (2010) 47-56.

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT RESEARCH AND APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL ACTIVATION TECHNOLOGY IN VIETNAM

Nguyen Hoai Chau\*, Ngo Quoc Buu, Nguyen Van Ha

*Institute of Environmental Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

\*Email: [nhchau.iet@gmail.com](mailto:nhchau.iet@gmail.com)

Solutions which possess the highest biocidal activity among all known liquid chemical germicides at low toxicity for warm-blooded organisms are those electrochemically activated (ECA) solutions to which bacteria can not adapt. Invented in Russia by engineer V. M. Bakhir since 1975 the electrochemical activation processes were registered as a new scientific trend in applied electrochemistry by the former USSR Academy of Science in 1984. Electrochemical activation is a combination of electrochemical and electrophysical actions on water solution with a low mineralization in the area of spatial charge near the electrode surface during non-equilibrium transfer of charge by electrons through the border "electrode - electrolyte", and, as a result, water becomes metastable for dozens hours, demonstrating an increased reactivity in various physical and chemical processes.

The ECA devices are produced essentially under the name STEL, which differ from the other types of ECA solution generators by using a part of the catholyte for producing the anolyte

product. The STEL type ECA devices such as STEL-ANK and STEL-ANK “M” have been manufactured in Vietnam on the basis of using imported flow-through electrolytical modules FEM-3 and MB-11, while STEL-ANK-PRO using electrolytical chamber MB-26 was imported completely from Russia. The metastability level and bactericidal activity of the neutral anolyte solutions obtained from these devices have been studied in comparison with hypochlorite solution produced in a non-diaphragm electrolytical chamber. The experimental data obtained showed that all the anolyte ANK solutions demonstrate a high bactericidal activity with a prolonged metastability that after 4 weeks preservation their ORP decreased only 2 – 5 %. Among the investigated neutral anolyte solutions anolyte ANK-PRO exhibits highest disinfection activity and metastability due to its low mineralization as well as its hydraulic specificity of the STEL-ANK-PRO device that allows to remove more completely heavy metal ions hydroxides from the solution.

In cooperation with Institute of Electrochemical Systems and Technologie of RAMS Institute of Environmental technology of VAST using electrolytical modules imported from Russia have manufactured STEL type ECA devices and successfully applied them for disinfection purposes.

*Keywords:* electrochemical activation, anolyte, catolyte, bactericidal activity.