

船舶防污技术

张洪荣 原培胜

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所 , 河北 邯郸 056027)

摘 要 : 介绍了船舶防污技术的发展历史 , 同时对目前主要的防污涂料、电化学防污等技术进行了简要介绍 , 例举了国内外船舶防污涂料最新进展 , 并对我国船舶防污技术的发展提出了建议。

关键词 : 船舶 ; 防污涂料 ; 电化学防污法

中图分类号 : U672.7⁺2 **文献标识码 :** A

Pollution prevention technology for ships

ZHANG Hong-rong , YUAN Pei-sheng

(The 718 Research Institute of CSIC , Handan 056027 , China)

Abstract : In this article the development of the technology of antifouling on ships has been introduced in brief , at the same time , the main antifouling methods have been analyzed such as antifouling paint and electrochemical antifouling method. We illustrate the main antifouling paints on ships invented recently at home and abroad. Some advice to our research in antifouling technology on ships has been put forward in the end.

Key words : ship ; antifouling paint ; electrochemical antifouling method

0 引 言

船舶水线以下的壳体长期浸没在海水中 , 不仅受到海水腐蚀 , 还受到各种海生物(如贝类、海藻类、海草等) 和其他污物的附着 , 使船壳受到污损。污损及其影响主要表现在两方面 : 首先是在船体及螺旋桨的附着 , 增加船体的阻力 , 使船舶每天增加摩擦阻力 0.25% ~ 5% , 导致航速降低和燃料消耗增加 , 灵活性减弱。例如 , 某远洋货轮当年 6 月维修时只涂一道防污漆 , 次年 8 月在意大利西西里岛港停泊 28 d , 船底附着大量海生物 , 在返回途中 , 航速由原来的 18 kn 降至 13 kn , 航行时间增加了 10 d 多 , 多耗燃料 500 t , 经济损失巨大。在厦门海域 , 某快艇由于涂装的防污漆不当 , 下水当年船底附着生物达 17 kg/m² , 使航速降低 30%^[1]。其次 , 海生物在海水管内附着而使管道堵塞 , 壳体的腐蚀加速等 , 造成严重的危害。

这些问题对大型船舶和舰船尤为突出 , 舰船底部

附着生物的防除 , 对提高舰船的军事经济效益有着不可忽视的作用 , 因此如何有效防除船底部附着生物已成为世界范围内共同关心的课题。

1 海洋生物污损船壳机理

海洋生物污损船壳主要以浮游生物为主。海洋中的浮游生物一经接近已附着细菌群体的浸海船体表面时 , 便会发生如下过程 : 表面接触——表面滑动——找寻适当位置——分泌粘液增强附着——一系列变态生长并附着于近海物体表面——不断繁殖生长扩大。世界海洋中的污损生物有 2 000 多种 , 其主要类群为藻类、水螅、外肛动物、龙介虫、双壳类、藤壶和海鞘^[2]。

海洋附着生物的种类和数量 , 因不同的海域、港湾、季节和附着基的色彩而异。舰船浸水部位在动态和静态条件下 , 附着生物的附着也有明显不同 , 水线部位以藻类和藤壶为主 , 并且附着速度较快 , 船底部

位则以贝壳类和软体动物为主。据报道,舰船航速超过 4 kn,贝壳类幼虫就难以附着。海生物的附着量和舰船在港湾停靠的时间成正比,停靠的时间越长,附着的量就越大,经常航行的舰船则附着较少。不同季节附着生物的种类也不一样,牡蛎、藤壶是多年生动物,各个季节进坞上排的舰船上都能发现,而软体动物则多在海水温度较低时附着,一代一般的附着期不超过 2 个月,所以只在冬季进坞上排的舰船上才能发现^[1]。

2 船舶防污技术发展历史

在 2000 年前,海生物污损船壳的危害就已经被意识到,防除污损的方法也同时开始了研究。最早的防污方法是采用沥青、蜡状物、焦油等覆盖物涂敷在浸海船壳上,也有采用砷和硫磺的混合物、含铜及铅的涂覆物。17 世纪,船体构造以木制为主,此时含铅涂覆物已经运用相当广泛,到了 17 世纪 20 年代,含铜涂覆物开始用于船舶防污损,18 世纪 80 年代,含铜涂料被广泛用于英国海军舰船。随着船体材料由木质变成铁质,由于含铜涂料对铁具有腐蚀性,使含铜涂料无法继续使用,于是一系列防污涂料在 19 世纪中期发展起来,析出有毒防污剂的聚合物漆料成为发展主流,其中铜氧化物、砷氧化物和汞氧化物为最流行的防污剂^[3]。随后,各国对防污涂料又进行了多种研究和改进,但防污有效期不长、不易固化、涂装时间过长等问题一直困扰着各国的研究者,直到 20 世纪 50 年代,含三丁基有机锡(TBT)的光谱高毒性防污涂料的发明,使防污涂料的有效期达到了 5 年以上,与传统的含铜防污涂料相比,为各国海运、军事节省了不菲的开支。但到了 20 世纪 80 年代,发现有机锡防污剂尤其是有机锡氧化物(TBTO)对牡蛎、海螺、鱼类的发育产生影响,并使许多鱼类和海生物的免疫系统被破坏,各国开始逐步采取措施限制或禁止有机锡防污涂料的使用,国际海事组织(IMO)会议已经通过从 2003 年 1 月 1 日起禁止使用有机锡防污涂料,并希望在 2008 年完全禁止使用^[4]。因此,近几年对船舶防污涂料的研究集中在发展高效无毒或低毒环保型防污涂料。

3 船舶防污技术的现状

目前国内外船舶防生物附着方法较多,传统的防污方法有机械防污,较成熟有效的方法有防污涂料、电化学防污法(电解海水制氯法、电解 Cu-Al/Cu-Fe 阳

极防污防腐法、氯-铜、铝联合防污防腐)。

3.1 机械防污方法

机械法防除海生物的附着是传统的防污方法,主要通过特制工具,定期对船底及船壳上的附着生物进行铲除,有条件的也可以通过将舰船停泊在淡水区一周,使海生物死亡,并通过人工清除。但这些方法费时、耗资大,涉及到修船、检修室和工厂、涂装站等,船舶频繁进行机械防污,将导致大量人力物力的浪费,因此应尽量采取其他有效防污方法来延长船舶进坞间隔,减少机械防除方法使用频率。

3.2 防污涂料

3.2.1 有毒防污涂料

有毒防污涂料由成膜物质、无机填料和防污剂(毒料)组成。防污剂(毒料)是对附着生物起毒害作用的,如有机锡(三丁基氟化锡、三丁基氧化锡、三苯基氢氧化锡、甲基丙烯酸三丁基锡)、氧化汞、氧化亚铜、DDT、敌百虫等^[5],并且涂料的防污方式多采用自抛光型。

在 20 世纪 50 年代前,英、美等国使用汞、砷等化合物作为基料配置防污涂料,以防止海生物附着生长,起到防污作用。但因此类防污涂料毒性太大,很快被淘汰。随着防污技术的不断发展,有机锡被应用于防污涂料中,尤其是到了 20 世纪 70 年代人们发明了含有机锡的自抛光漆(SPC),因其防污有效期长,可达 5 年以上,降低了燃料消耗和延长了进坞时间间隔,而成为主要的舰船防污涂料,被广泛应用。从 80 年代有机锡对海洋环境的污染得到证实后,有机锡防污涂料的使用已经逐渐受到限制。含铜的烧蚀防污涂料除了其效果不如有机锡防污涂料,同时铜的释放是否对环境造成污染目前还未确定。

随后又出现了以农药 DDT、敌百虫等为防污剂的防污涂料,这一系列的防污涂料同样使海洋环境受到威胁,Naomasa Kobayashi and Hideo Okamura^[6]将几种防污剂羟基吡啶硫酮锌、Sea-Nine 211、KH101、羟基吡啶硫酮铜、三嗪除锈剂 Iragol1051、M1(Iragol1051 的降解物)、敌草隆的毒性与 TBTO(有机锡氧化物)进行比较,发现前 4 种物质均比 TBTO 的毒性强。Martinez K^[7]等人在 1996~2000 年期间对西班牙地中海海区几个港口的海水进行监测,发现敌草隆、百菌清、抑菌灵、三嗪除锈剂 Iragol1051 等 9 种农药防污剂中有 5 种毒性超标,并提出对农药防污剂应进行严格监测和控制。人们开始重视这些有毒防污涂料对环境的影响,有机锡防污涂料的取缔仅仅是

开始,无毒高效环保防污涂料的发展是最终目标。

3.2.2 低表面能防污涂料

涂料的表面能决定了海生物在其表面的附着强度,涂层表面能越低,海生物附着越困难,即使有附着,附着强度也不大,当涂有低表面能涂层的船舶以一定速度开动时,附着在其表面的海生物就会自动脱落。低表面能防污涂料不具有毒性,有效期长,是取代有毒防污涂料的一个重要方向。

涂料的表面能低于 2.5×10^{-4} N/m 时,即涂料与液体的接触角大于 98° 时才具有防污效果^[8]。Lindner 根据试验结果得出,涂层的表面能低于 1.2×10^{-4} N/m 时,才能防止藤壶附着^[9]。

低表面能防污涂料的主要成分为有机硅或以有机氟低表面能树脂为基料,配以交联剂、低表面能添加剂及其他助剂组成的体系。国内外低表面能防污涂料的专利已经很多,根据基料的不同可将现在发展的低表面能涂料分为 4 种^[10]:有机硅低表面能防污涂料,包括以硅橡胶为基料和以有机硅树脂为基料 2 种;有机氟低表面能涂料,包括高氟含量氟化聚氨酯防污涂料和低氟含量防污涂料;硅-氟树脂低表面能防污涂料;其他树脂低表面能防污涂料,如以氯磺化聚乙烯为基料的低表面能防污涂料^[11]。

田军,薛群基^[12]以聚氨酯或环氧改性有机硅橡胶为基料,分别添加具有低表面能的辐照四氟乙烯、石墨层间化合物(GIC)和氟化碳酸盐等粉末,制成防污涂料,在厦门海区进行浅海挂板试验,发现以环氧改性有机硅橡胶为基料的含氟或含氟化石蜡涂层防污性能较好,有效期为 1 年,聚氨酯改性有机硅橡胶为基料含氟涂层或聚四氟乙烯板防污有效期近 1 年,但效果比前两者稍差。

田军等人^[13]考察了不同表面状态的聚四氟乙烯材料和含有机氟、有机硅涂料的防污功能。聚氨酯、醇酸、氯醋乙烯等树脂为基料的涂层防污性差,而涂层中有机硅橡胶的含量比聚四氟乙烯更有利于防止海洋生物附着。

低表面能防污涂料由于其无毒及独特的防污机理越来越受到重视,我国洛阳船舶材料研究所对低表面能防污涂料研究较成熟,已经有多种产品供舰船防污使用。但此类涂料存在与底漆配套性差,重涂性不好等问题,目前国内外正进行这种涂料的改性研究,以期获得更好的防污效果。

3.2.3 导电涂膜防污涂料

导电涂膜防污技术是一种较先进的环保型防污

技术,其对海水环境无污染。原理是在船壳接触海水的钢板上,先涂覆绝缘涂膜,然后在其上再涂敷导电性涂膜。把这种涂膜作为阳极,如果通上微小电流,那么海水在其表面就会被电解。导电涂膜的极表面由次氯酸离子覆盖,这样就可以防止微生物、藻类、贝类等海洋生物的附着^[14]。导电涂膜防污技术是一种对海水环境无污染的先进环保型防污技术,日本已开始将其应用于船舶防污,我国从 1991 年开始进行导电高分子材料防污涂料研究,也取得了一些进展。导电涂膜提高导电性和耐海水电解析性仍需继续研究。

3.2.4 天然仿生防污涂料

(1) 天然合成防污涂料

利用海洋动物、植物和微生物自身的防污机理,从海生物中提取分离筛选防污活性的天然产物(天然生物防污剂),利用自抛光等技术制备成天然合成防污涂料。天然防污剂的研究是合成天然防污涂料的关键,到 1993 年止,已发现海洋生物中有 52 种防污活性物质,预计今后将会从分离出来的 6 000 多种活性物质中发现新的防污剂。

大部分的天然防污剂是从海洋动物、植物及微生物中提取的。如从大叶藻中提取的 P-肉硅酸硫酸酯能抑制海洋细菌和纹藤壶的附着^[15];从红藻中提取的一系列次级代谢产物卤代呋喃酮,能有效抑制纹藤壶、大型藻石莼和海洋细菌 SW8^[16];从珊瑚和海绵中提取出的多种具有防污活性物质,能对纹藤壶、贻贝等主要污损生物起抑制作用;许多微生物菌种,本身就具有抑制污损海生物附着的作用,Mary^[17]等从纹藤壶的细菌生物膜中分离出 16 种细菌,其中 12 种对纹藤壶的幼虫附着具有抑制作用;Carola Holmstrom^[18]等发现菌属 *Pseudoalteromonas* 许多种群中含有防生物附着的化合物,其中最为有效的为 *P. tunicate*, *P. citrea* 和 *P. rubra* 3 种。

近几年又发现一些非海生植物体内也有防海生物附着的化合物,如日本研究者^[19]从生姜中提取出了 3 种异构物 6-, 8-, 10-生姜酚,证明其防止贻贝附着的能力比 CuSO_4 高三倍。Mirta E. Stupak 等人^[20]从栗子、含羞草、白坚木中提纯出的苯酸钠和丹宁酸对纹藤壶及甲壳类的幼虫具有麻醉作用,并对含有这 2 种物质的溶解基质涂料进行实地试验,发现能成功防止纹藤壶的附着。

(2) 仿生涂料

在海洋中生活的大多生物具有抵制海生物附着的作用,尤其是大型哺乳动物如海豚、鲸鱼等,它们的

表皮能分泌出特殊的粘液,形成亲水的低表面能表面,使海生物难以附着。根据研究这些大型哺乳动物防生物附着的机理,可以研制无毒仿生防污涂料。

德国汉诺威兽医医药学院的克里斯托夫·鲍姆教授及其研究小组发现巨头鲸的皮肤有一层特殊的纤维结构,能够阻止海洋中节肢动物幼体等微生物的吸附和粘贴。并有望根据巨头鲸皮肤的这种构造和原理,研制出一种用于船舶的防污漆^[21]。

有些学者通过研究海豚防生物附着机理,发现海豚皮肤表面有一层十分不稳定的绒毛,致使海生物很难附着在其表面,根据这一原理开发了表面植绒型防污涂料。该方法通过采用物理或其他工艺在被保护器件的表面生成一层类似于海豚皮肤的、带有微细鞭毛的不稳定表面,从而防止海洋生物的附着。但如何控制绒毛的长短、直径和绒面的疏密程度等问题还有待于解决^[22]。

我国在 20 世纪 60 年代曾利用硫杆菌产生酸性生物膜进行防污,取得了一定的防污效果,但由于硫杆菌在实际涂层长期存活的技术问题未能解决,没能取得突破性进展。目前,国家舰船涂料攻关项目把仿生防污课题列为预研项目。在国外,美国在生物防污方面作了大量的研究工作。美国海军研究部和技术部在 90 年代初就制定了海洋分子生物计划,以生物的方法解决海洋生物附着污损问题。

3.3 电化学防污法

电化学防污方法是利用电化学原理产生防污产物,以达防污目的的方法。电化学防污法主要有电解海水制氯防污法,电解 Cu-Al/Cu-Fe 阳极防污防腐法,氯-铜、铝联合防污防腐法。

电解海水法是利用特制的电极电解海水产生有效氯。有效氯具有毒性,能够杀死生物的幼虫或孢子,达到防止海生物附着及生长的目的。根据被保护管道或船体是否作为电极参与电解过程,可分为直接电解海水防污和间接电解海水防污。电解海水防污方法在日本、英国及美国已有 40 多年的研究和应用历史,在加拿大、丹麦、法国、意大利等地已经应用于船舶和海滨电厂,在国内也已经有了 20 年的研究应用历史。

电解 Cu-Al/Cu-Fe 阳极防污防腐法^[23]是利用低压直流电对防污铜阳极和防腐铝(铁)阳极进行电解,产生出 Cu_2O 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Fe}(\text{OH})_3$),海水带着这种铜、铝(铁)絮凝物从系统中通过,它有很高的粘性,会散布开来而粘在海生物幼虫可能栖生的海水流动较缓慢的区域,形成保护层,起到防止海生物附着

和海水腐蚀的双重作用。

氯-铜铝防污法^[23]是将低压直流电分别施加于铅银微铂阳极、铜阳极、铝阳极上,利用铅银微铂阳极直接电解海水产生有效氯,电解铜阳极产生 Cu_2O ,电解铝阳极产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$,利用氯和铜这 2 种毒物的同时作用杀死海生物,其防污效果比单独作用的叠加效果要大,含有效氯的海水带着铜、铝絮凝物从系统中通过,可以抑制海生物在管壁上的附着和减缓管路的腐蚀。

4 舰船防污涂料研究进展

据报道,国际油漆公司与日本立邦漆船用涂料公司合作开发的新产品^[24] Intersmooth Ecoloflex 无锡自抛光防污涂料,是已被证明可替代 TBT 的高性能无锡防污涂料,在寿命期内可提供良好的防污性能。另外,我国天津中远关西涂料有限公司采用离子交换技术,实现了对自抛光涂膜表面更新、防污剂溶出的控制。

西格玛公司最近开发出名为 Sigmaseal 的防污涂料^[25],不包含生物杀灭剂,是依靠不良的附着力和海水流动来避免海洋生物污损的一种低表面能涂料。

我国国家海洋局第二海洋研究所研制成的辣素防污漆^[26],是从天然无污染的辣椒中提取生物活性物质与有机粘土复合而成的,不会杀灭附着的海洋生物,而只起到驱赶作用。该涂料经在南海、东海、黄海及北太平洋等海域的 7 艘船上的涂覆试验,结果表明辣素防污漆具有明显的防污效果。

另有报道,美国研制出了一种舰船使用的纳米结构涂料,采用的是广泛使用的传统铝-钛陶瓷混合材料的纳米模式,以热喷涂工艺涂覆。这种超细微结构材料具有空前的材料性能,具有防止不同类型的腐蚀、磨损、锈蚀的广泛用途。但是,基于纳米陶瓷材料的设计制造工艺复杂,成本较高,目前国内对这种技术的研究工作还未见报道。

5 结 语

随着海洋生态环境日益受到重视,航运经济产业迅速发展,舰船性能要求不断提高,对舰船防污技术要求也越来越高,有毒防污涂料正逐步退出历史舞台。目前防污涂料研究主要集中向无毒、低毒方向发展,各国正在进行多方面的研究,其中以生物避忌剂和低表面能的防污涂料最有可能达到无毒长效的要求,是今后的发展方向,也是我国需要加大力度进行研究的领域。除此之外,以下两点是在研究中应注意的:

第一,根据船舶所在不同海域的海洋生物特点研制不同的防污产品。不同类型的防污涂料的防污机理不同,但多数涂料对生物具有选择性,仅对某种或几种生物具有防除作用。例如,低表面能材料对苔藓虫和藻类的附着就无抑制作用^[27],因此应针对不同海区的海洋生物特点研制广普型防污产品。

第二,根据船舶的性能和具体情况研究适用的防污产品。一般来说,海生物的附着量和船舶在港湾停靠的时间成正比,停靠的时间越长,附着的量就越多;反之,航速越快,海生物的附着量就越少。所以,对于长期停靠在军港码头和船速比较低的舰船及军用海洋设施,防污尤为重要,但在这种状态下采用自抛光型防污涂料和低表面能防污涂料是无效的,应该研究综合防污方法,例如电解海水法和涂膜保护相结合,防止海洋生物对防污涂层的破坏,保护船底及海洋设施不受污损。

参考文献:

- [1] 尚同来,王玲,尚永春. 船底附着海生物及防除[J]. 海洋技术, 2002, 21(2): 49-50.
- [2] 孙萍,孙咏红,王艳云. 海洋污损生物防除技术研究[J]. 大连铁道学院学报, 2000, 21(4): 94-99.
- [3] Woods Hole Oceanographic Institution(WHOI) M J. Annapolis, US Naval Institute, Iselin, COD, 1952.
- [4] 吴始栋. 船舶防污和环境保护[J]. 船舶, 2002(2): 56-59.
- [5] 王承遇,王吉强,等. 防海洋生物附着玻璃涂层的研究[J]. 硅酸盐通报, 1999(6): 20, 38-42.
- [6] Naomasa Kobayashi and Hideo Okamura. Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin[J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 44(8): 748-751.
- [7] MARTINEZ K, FERRER I, et al. Occurrence of antifouling biocides in the Spanish Mediterranean marine environment[J]. Environmental Technology, 2001, 22(5): 543-552.
- [8] 郑群锁. 低表面能防污涂料的发展[J]. 材料开发与应用, 2001, 16(1): 33-35.
- [9] LINDER, ELEK. Recent Dev Biofouling Control[M]. 1994, 305-311.
- [10] 王贤明,王华进,等. 无毒低表面能防污涂料[J]. 涂料工业, 2004, 34(1): 40-43.
- [11] 刘顺强,刘登良,等. 低表面能防污涂料的研究及表征[J]. 涂料技术, 1998(3): 11-14.
- [12] 田军,薛群基. 有机硅涂层表面能对海生物附着的影响[J]. 海洋学报, 1998, 20(5): 61-64.

- [13] 田军,辜志俊,等. 低表面能材料上海洋生物附着的研究[J]. 涂料工业, 1998(1): 11-14.
- [14] 宇佐美,正博,等. 用导电涂膜防止海洋生物附着的技术[J]. 涂料技术, 1994(1): 44-48.
- [15] TODD J T, ZIMMERMAN R C, CREWS P, et al. The antifouling activity of natural and synthetic phenolic acid sulphate esters[J]. Phytochemistry, 1993, 34(2): 401-404.
- [16] DENYS R, STEINBERG P D, WILLEMSEN P, et al. Broad spectrum effects of secondary metabolites from the red alga *Delisea pulchra* in antifouling assays[J]. Biofouling, 1995, (8): 259-271.
- [17] MARY A SR, MARY V SR, RETTSCHOF D. Bacterial-barnacle interaction: potential using juncellins and antibiotics to alter structure of bacterial communities[J]. J Chem Ecol, 1993, (19): 2155-2164.
- [18] HOLMSTROM C, EGAN S. Antifouling activities expressed by marine surface associated *Pseudoalteromonas* species[J]. Fems Microbiology Ecology, 2002, 41(1): 47-58.
- [19] ETOH H, KONDOH T, et al. Shogaols from *Zingiber officinale* as Promising Antifouling Agents[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 2002, 66(8): 1748-1750.
- [20] STUPAK M E. et al. Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 52(1): 49-52.
- [21] 从鲸鱼皮肤的秘密到新型环保船舶用油漆[J]. 国际舰船, 2003(7): 34.
- [22] 颜东洲,贾成功. 防污涂料的应用和技术进展[J]. 化工科技市场, 2002, 25(12): 21-24.
- [23] 李长彦,张桂芳,等. 电解海水防污技术的发展及应用[J]. 材料开发与应用, 1996, 11(1): 38-43.
- [24] 国际油漆公司的无锡防污漆产品[J]. 国际船艇, 2002, (1): 37.
- [25] 西格玛公司的三种新型涂料[J]. 内燃机船, 2002, (11): 9.
- [26] 船舶无毒防污涂料——辣素防污漆[J]. 军民两用技术产品, 2002(10): 27.
- [27] 辜志俊,苏方腾,等. 防海生物污损材料的研究[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(4): 166-167.

作者简介: 张洪荣(1979-),女,硕士,助理工程师,从事环境工程技术开发研究;

原培胜,高级工程师。