

新開發導電塗層控制海生物附著之研究

余秉隆、邱善得*、黃然、吳建國

Control the Marine Biofouling by New Developed Conductive Coatings

B. L. Yu, S. D. Chyou*, R. Huang, and J. K. Wu

摘要

本研究之目的在以導電塗料於外加陽極電位下，以電解海水中之NaCl使生成自由氯，來抑止海生物附著。本研究之導電塗料以矽酸鹽樹脂為黏著劑，添加3~5 μm 石墨粉、鋅粉，以一定配比所形成之導電塗料，本研究實驗之方法是將導電塗料塗覆載試片表面，分別以定電流、定電壓在固定時間量測自由氯之生成，找出電解生成自由氯之最佳條件，且塗層不易因陽極反應而破壞，在水溶液中也有良好的耐久度。本實驗採用天然海水進行電解實驗，並在興達火力發電廠進行現場施工及現場實驗。

關鍵詞：導電塗料、自由氯、海生物附著、矽酸鹽樹脂。

Abstract

The purpose of this study was to develop a conductive coating that can be used as electrode to produce free chlorine to prevent marine biofouling by applying an anodic potential in the seawater. The binder for the conductive coating was silicate resin. The coating is graphite powders having particle size 3~5 μm . In the electric resistivity test, the conductive coating which has lowest electric resistivity 0.08 $\Omega\text{-cm}$. The conductive coating addition graphite as anode can produce optional free chlorine and has good durability. The constant current or potential to produce free chlorine at constant time, and the best electrode for using were determined in Shin - Der Power Plant.

Keyword : conductive coating, free chlorine, silicate

一、前言

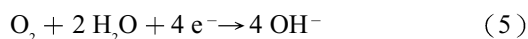
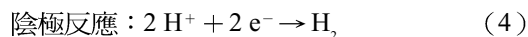
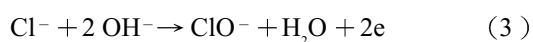
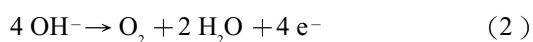
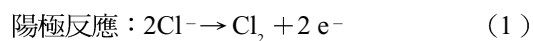
試驗背景

台灣四面環海，火力及核能電廠都利用大量的海水來進行冷卻，再加上氣候溫暖適宜生物繁殖及生長，故導致海水進出入管道及其他結構物常發生海生物附著污染 (marine biofouling) 的情形出現，造成了冷卻效果降低、營運成本增加等各式問題。海生物附著污染泛指一些在海水中以其特有方式吸附於各結構物及船隻表面，或生活於結構物及船隻表面的動、植物而言。這其中包含了肉眼不可見的微污物有機體 (microfouling organisms)，如細菌等，及肉眼可見的巨污物有機體 (macrofouling organisms)，如藤壺、管蟲等⁽¹⁾。

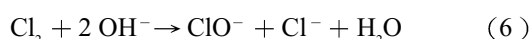
為了解決這些問題，世界各國不斷在研發及推出各式各樣的防污 (antifouling) 方法^(1,2)，如防污塗料、殺菌劑及材料選擇等。

圖1為應用塗料於結構物上防止海生物附著之示意圖⁽³⁾。結構物表面必須先施加一層絕緣塗料 (insulative coating) 作為防蝕之用。而施加絕緣塗料的目的是在於，若導電防污塗料與金屬結構物直接接觸，會造成結構物的腐蝕而加速破壞。因此，目前仍沒有一種塗料是同時具有防污及防蝕的功用。根據 Millero 等人指出⁽⁴⁾：世界各地只要是不受人類污染的海水、或是淡水與海水交會處等，其主要成分的組成濃度比例大概都會是固定的，並沒有太大的變動。天然海水中以氯離子 (Cl⁻) 的含量最多。而且海水中約含3.5%的鹽類，其中約有69%是氯化鈉 (NaCl)，再其次則是氯化鎂 (MgCl₂)。

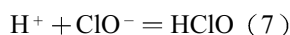
當利用石墨或白金電極來進行電解時，其中的化學反應十分地複雜。如果我們假設海水的主成分為100%氯化鈉時，主要會有下列的電極反應發生^(5,7)：



相關的研究指出^(5,8)，當反應式(1)生成的Cl₂溶解在呈弱鹼性的海水 (pH值約為8) 中時，會迅速生成下述的化學反應：



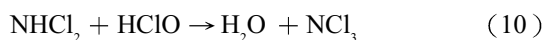
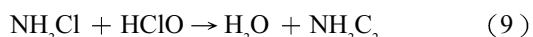
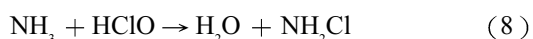
由電極反應(3)及化學反應(6)指出溶液中有ClO⁻的生成，根據相關的研究指出，只要水溶液中有ClO⁻或者是HClO的存在，新的化學反應平衡就會發生：



上述方程式的平衡是決定在水溶液中的pH值，所以ClO⁻和HOCl的相對組成濃度比例關係是和pH值有關。

水溶液中的ClO⁻或者是HClO均稱為“自由氯 (free chlorine)”，而自由氯只要維持於一定的濃度就具有強力的殺菌作用，可破壞生物孳息的環境⁽⁹⁾。

另外，水中的氨或有機氮，也會和水中的次氯酸反應，形成各種形式的氯化銨 (NH₂Cl、NH₂Cl₂和NCl₃)，也稱為“結合氯 (combined chlorine)”⁽⁹⁾。其反應式如下所示：



而自由氯及結合氯即為“總氯 (total chlorine)”或“總餘氯 (total residual chlorine)”⁽⁹⁾。

目前全世界廣泛地利用氯化 (chlorination) 的方式來控制有害或多餘的有機體，主要是利用“自由氯 (free chlorine)”，維持於特定濃度來達成。根據三菱重工電解海水防海生物附著系統的實驗結果⁽⁵⁾指出：當距離水下結構物表面50~100 μm範圍內的自由氯濃度達到0.05~0.1ppm時，就可以有效防止海生物附著。

自由氯對環境的影響

陳等人的實驗結果⁽²⁾顯示：發電廠的排放水中，自由氯含量的安全濃度應控制在0.01~0.028 ppm之間，以免造成對自然界生物平衡之衝擊。

只要施加微量的電流，導電塗料在表面電解生成微量的自由氯很快就會在自然環境中消耗，故不會對海洋生態環境造成嚴重的衝擊。而消耗的方式，可歸類如下^(5,9)：

1. 與海水中的有機物發生作用而分解消耗。
2. 與陽光進行光化學反應而分解。
3. 與金屬作用而分解。
4. 與水中的氨或有機氮發生反應，形成各種形式的氯化銨（ NH_2Cl 、 NH_2Cl_2 和 NCl_3 ）而消耗。

本試驗目的旨在改良目前已有的導電塗料防污技術⁽³⁾，主要是針對其耐久性再進一步的提昇，及評估其他施工方式的可行性。

本導電塗料實驗將分成二階段來進行，依序為第一階段的室內實驗及第二階段的戶外現場實驗。第一階段的室內試驗在實驗室內進行評估各種不同成分導電塗料的性質。第二階段的戶外現場實驗則根據實驗室所得到的結果，選擇表現較佳者的導電塗料及施工方式，來進行防止海生物附著的試驗，試驗場地則選擇為國立台灣海洋大學的學生操艇碼頭以及興達火力發電廠。本文主要討論戶外現場試驗之結果。

二、戶外試驗方法

戶外試驗地點選定

試驗地點為國立台灣海洋大學學生操艇碼頭。該地點碼頭岸邊水深為1.8~2.6公尺。並選擇水深超過2公尺之處作為試驗架施放的地點，以及興達火力發電廠的抽放水口。

試驗架製作與前處理

試驗架材料選用一般市售之普通碳鋼鋼板，並組裝製作成如圖2的型式。

試驗架組裝完成之後，先進行適當的前處理程序，以除去鋼板表面的油污與銹蝕物，使得後續施加的絕緣塗料能夠與基材面緊密的結合、不脫落，發揮完全防蝕與保護的功用。

在前處理程序完成之後，接著將絕緣塗料塗覆於試驗架的裸鋼表面。而絕緣塗料處理後的外觀如圖3所示。也根據室內試驗之結果，選擇有機鋅粉漆及無機鋅粉漆，來作為絕緣塗料及導電塗料間的介面，使得導電塗料能有更加之耐久度表現。

網格狀碳纖維製作

而在有機鋅粉漆或無機鋅粉漆上塗後、未凝固前，必須將高導電性的碳纖維網（圖4）利用未乾之有機鋅粉漆或無機鋅粉漆而黏著固定於試驗架上（圖5），以作為彌補導電塗料之電阻率稍高的缺憾，及減少電能損耗，並有防止如果導電塗料完全崩損或脫落失效後，仍能藉著碳纖維繼續發揮除去海生物的作用。

試驗架上塗覆導電塗料防污裝置

根據室內試驗之結果來決定導電塗料之最佳處理條件，並依此來進行戶外試驗架之導電塗料處理。使用的導電塗料成分皆為75 wt.%無機矽酸鹽樹脂、20 wt.%石墨粉、及5 wt.%鋅粉，單層塗料膜厚盡量控制在150 μm 附近，待第一層塗料堅硬後，方可上塗第二層。

導電塗料製作與塗覆

導電塗料的組成為：75 wt.%無機矽酸鹽樹脂、20 wt.%石墨粉、及5 wt.%鋅粉。導電塗料在配製時，將粉末逐漸分散調入黏結劑中，並不斷攪拌，使粉末得以均勻地分布於黏結劑中。最後將調配好

的導電塗料以刷塗 (brush coating) 的方式上塗於試片上。

對於導電塗料試片在製作時，必須多一道處理的程序，因為矽酸鹽樹脂黏結劑為水性，可完全溶解於水中。所以，將導電塗料以刷塗塗於基材之後，必須隨即在未乾之導電塗料表面上噴覆 95% 乙醇溶液，使得矽酸鹽樹脂可以和乙醇完成交聯網狀反應，形成在水溶液中電解時，不至於溶解的堅硬塗層。導電塗料防污裝置完成後如圖 6 所示，試驗架上塗料剖面如圖 7 所示。電源供應裝置的導線與導電塗料防污裝置連接方式如圖 8 所示。

外加電流密度大小及通電時間頻率

根據過去試驗結果指出 (3)，當外加電流密度為 $0.3 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 時，每天通電 1 小時，就可有效防止海生物附著。本次試驗將電流密度調降至 $0.1 \sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$ ，每天通電 1 小時來進行試驗。以及電流密度限定為 0.2 mA/cm^2 ，每隔五天通電 1 小時，每隔半小時測量一次來進行試驗

興達火力發電廠之試驗

興達火力發電廠之大型試驗架上，塗覆導電塗料時，只在大型試驗架的每一單側面塗覆導電塗料。將有塗覆上導電塗料的面作為陽極而沒有塗覆上導電塗料的面作為陰極。在導電塗料的裝置上，先將有機鋅漆塗覆在陽極表面，待其尚未乾時將長條狀碳纖維布固定在陽極表面，以作為彌補導電塗料之電阻率稍高的缺憾，及減少電能耗損，並有防止如果導電塗料完全崩損或脫落失效後，仍能藉著碳纖維繼續發揮除去海生物的作用。再將導電塗料塗覆於陽極表面，並噴覆 95% 乙醇溶液。但由於施工現場溫度過高，造成導電塗料因收縮過快而產生些微的龜裂，圖 9 則為實物。導電塗料防污裝置完成後如圖 10 所示。

外加電流密度大小及通電時間頻率

將外加電壓定在 1.6V，電流定在 6.9A，並設置一定時間開關，每天通電二次，各一小時來進行實驗。

自由氯之量測

取經過電解後 10ml 之電解海水，放入量測瓶內，會使瓶內之電檢海水略成紅色，顏色越紅則代表自由氯的濃度越高，再將此量測瓶放入餘氯測定儀內，此儀器是使用量測瓶內顏色的深淺來判定濃度之數值。

三、戶外試驗之結果與討論

I. 介面為有機鋅粉漆之防污裝置

(一) 防污裝置結合導電塗料及網格狀碳纖維，經浸漬 60 天後，外加電流密度為 $0.1 \sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$ ，每天通電 1 小時來進行試驗，其試驗架外觀如圖 11 所示。除導電塗料表面外，其他未塗覆導電塗料之地方，已被海生物所附著。導電塗料表面除最上方有脫落外 (圖 11d)，其他部分仍算完整。

(二) 防污裝置結合導電塗料及網格狀碳纖維，經浸漬 60 天後，外加電流密度為 0.2 mA/cm^2 ，每 5 天通電 1 小時來進行試驗，其試驗架外觀如圖 12 所示。除導電塗料表面外，其他未塗覆導電塗料之地方，已被海生物所附著。

II. 介面為無機鋅粉漆之防污裝置

浸漬 60 天後，外加電流密度為 $0.1 \sim 0.3 \text{ mA/cm}^2$ ，每天通電 1 小時來進行試驗，其試驗架外觀如圖 13 所示。雖也可有效防制海生物附著，但無機鋅粉漆已開始龜裂，連帶使得導電塗料也開始龜裂甚至脫落。

III. 外加電流密度大小及通電時間頻率的影響

本次試驗將電流密度為0.1~0.3 mA/cm²，每天通電1小時來進行試驗。經浸漬60天後，除導電塗料表面外，其他未塗覆導電塗料之地方，已被海生物所附著。

以每五天通電一次之試驗，發現導電塗層上有些微被海生物附著，未塗附的都已被附著了。

IV. 興達火力發電廠之結果與討論

在興達火力發電廠之試驗，結果顯示，在電解海水產生自由氯的方面，可由圖14及圖15看出電解產生自由氯之效果，由於興達火力發電廠本身已在抽放水口添加次氯酸根，造成在試驗時的自由氯以及總氯之值都偏高，但背景值和電解後相比較，可看出導電塗料的效果非常好。抽放水口的水流非常湍急，所以電解時間加長，自由氯無法明顯顯示出其累積的效果。戶外試驗後塗覆導電塗層和未塗覆導電塗層的微觀解析以及抗海生物附著試驗仍待現場的試架吊起，再於後續論文發表。

四、結論

此次實驗，試片除了塗覆導電塗層的表面外，其他未塗覆的表面均已被海生物附著而導電塗層只有少許的脫落，所以黏結劑的結合能力與耐久性已明顯改善。興達火力發電廠之試驗，由於環境因素導致塗覆導電塗層時產生意外的龜裂，由數據上得知此龜裂仍不足以造成導電塗層失效。但仍可朝向其溫度造成龜裂的方向進行改善。由五天通電一次之試驗發現，導電塗層上仍會有些微海生物附著，所以電解時間以五天以內為佳。

五、誌謝

感謝台灣電力公司對本研究計劃（計劃編號：NSC 89-TPC-7-019-010）提供經費上的援助。

六、參考文獻

1. M. J. Round, Corros. Prev. Contr., 34, p.74 (1987).
2. 陳瑤湖，台電產業學術合作研究計畫（1988）。
3. 吳建國、黃然、蔣文棋，台電產業學術合作研究計畫（1999）。
4. Frank J. Millero, Chemical Oceanography, Boca Raton (1996).
5. A. Nishi, M. Usami, K. Ueda, and K. Tomoshige, Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev., 29, p.30 (1992).
6. G. Valensi, E. Deltombe, N. de Zoubon, C. Vanlengenhaghe and M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, Texas, p.590 (1974).
7. P. D. Goodman, Br. Corros. J., 22, p.56 (1987).
8. J. W. Oldfield and B. Todd, Desalination, 38, p.233 (1981).
9. 邱慧玲，台灣電力公司電力研究所報告（1989）。
10. A. Szokolik, J. Prot. Coat. Linings, 9, p.50 (1992).

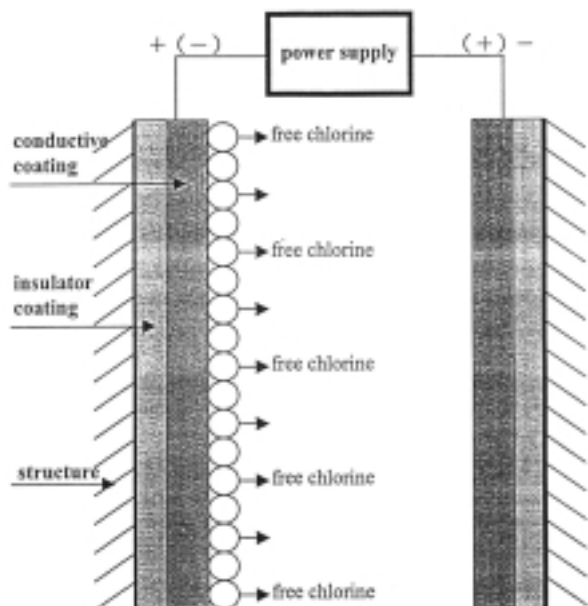


圖 1. 導電塗料應用於防止海生物附著之示意圖。

Figure 1. The instrument set up for the antifouling system in the harbour.

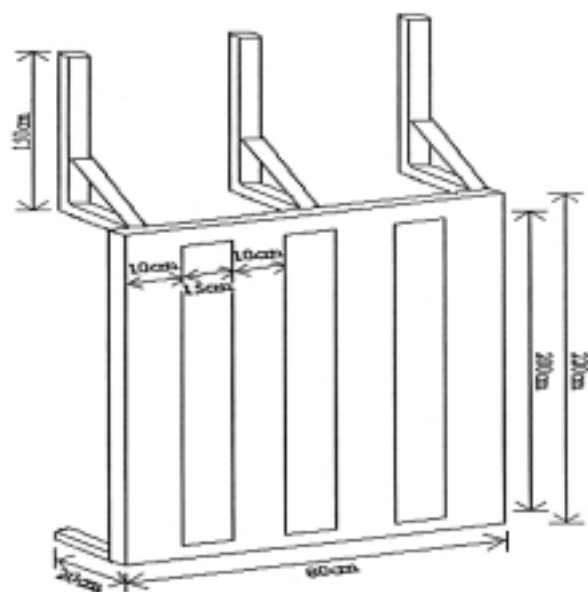


圖 2 戶外試驗架設計圖。

Figure 2. Schematic design of the frame in the field test.



圖 3 絕緣塗料處理後之試驗架外觀。

Figure 3. The single insulating coating.

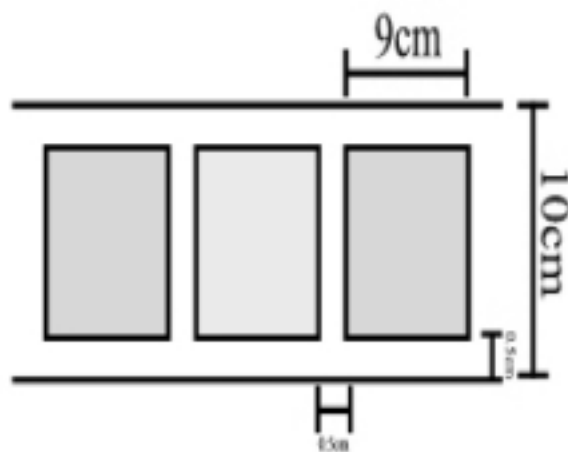


圖 4. 網格狀碳纖維示意圖。

Figure 4. Arrangement of carbon fiber in net shape .

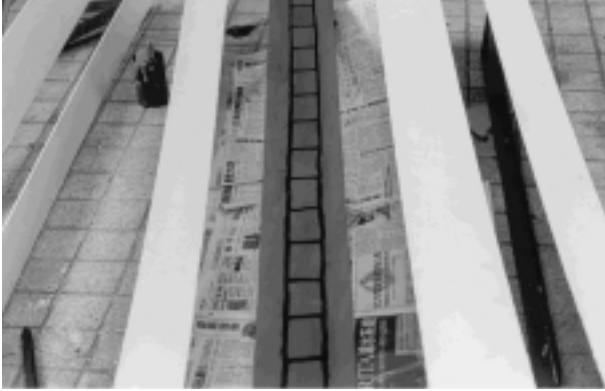


圖 5. 網格狀碳纖維利用鋅粉漆黏著於試驗架之情形。

Figure 5. Carbon fiber adhered with paint on test frame.



圖 6. 導電塗料防污裝置完成後之外觀。

Figure 6. Conductive coating with carbon fiber.

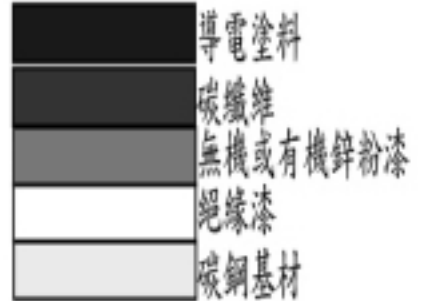


圖 7. 試驗架上塗料剖面示意圖。

Figure 7. The cross-section of coating.



圖 8. 電源供應裝置的導線與防污裝置之連接方式。

Figure 8. The power supply connection used in test field.



圖 9. 興達火力發電廠試驗架。
Figure 9. The test frame Power Plant is ready for immersion in Shin-Der Power Plant.



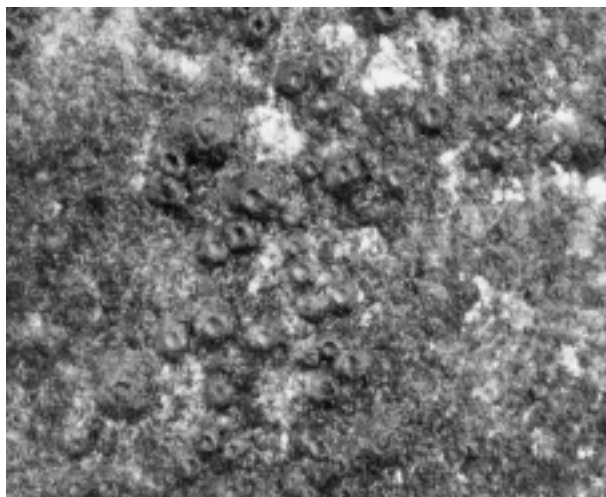
(a)



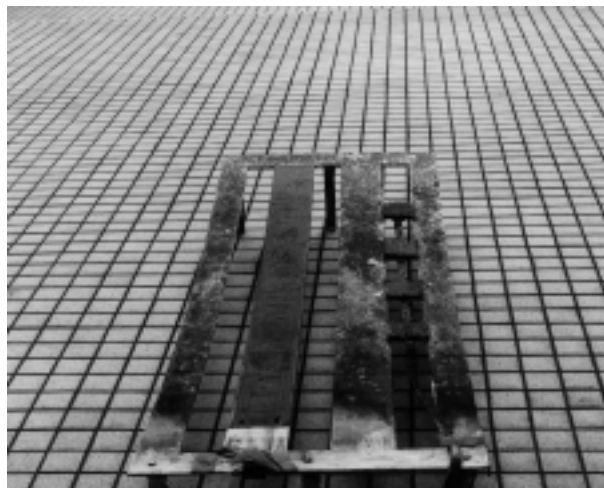
圖 10. 導電塗層塗覆完後。
Figure 10. The finished test frame with coating.



(b)



(c)



(a)



(d)



(b)

圖 11. 浸漬 60 天後，介面層為有機鋅粉漆之試驗架表面情形。

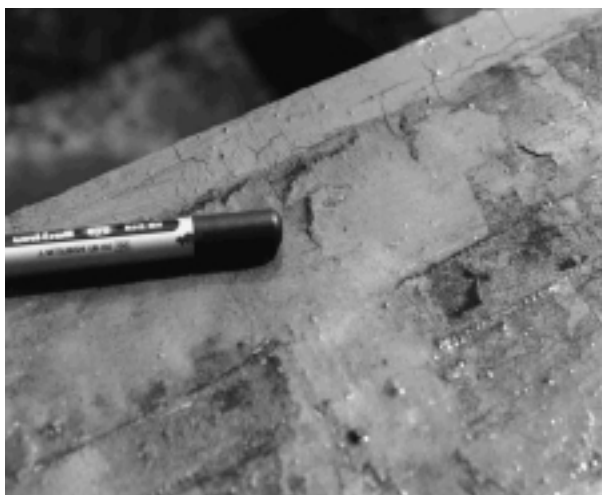
Figure 11 The test frames after two months outdoor seawater immersion.

圖 12. 每 5 天通電 1 小時來進行試驗。

Figure 12. The test frames after removing from test field electrolysis time 1hr/5day.



(a)



(b)

圖 13. 浸漬 60 天後，介面層為無機鋅粉漆之試驗架表面情形。

Figure 13. The test frames after two months outdoor seawater immersion.

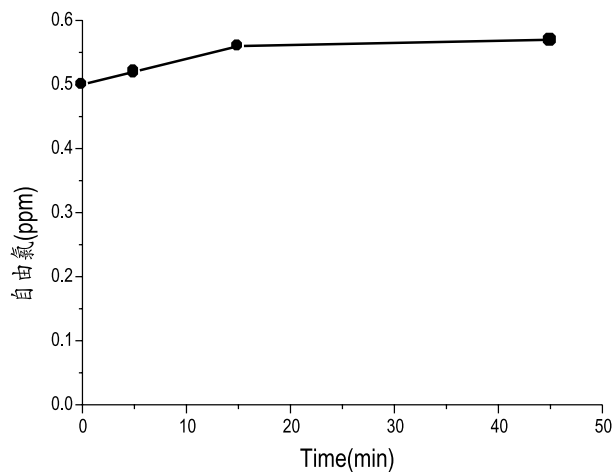


圖 14. 在定電壓 1.6V 定電流 7.3A 下生成自由氯。

Figure 14. Free chlorine concentration V.S time with a constant anodic potential 1.6V(SCE).

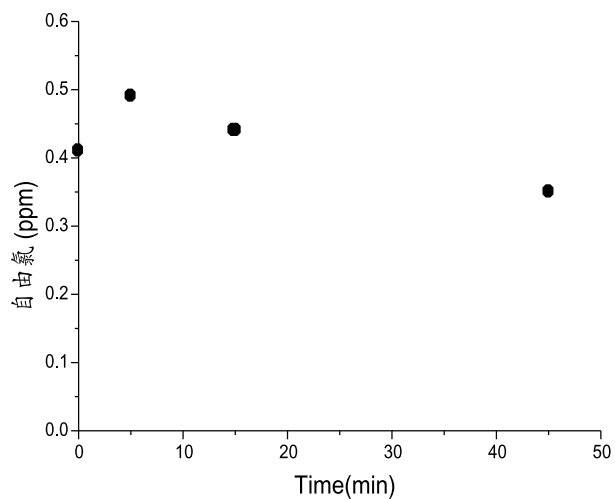


圖 15. 靜置五分鐘後自由氯之變化。

Figure 15. The variation of free chlorine after 5min, sample near the surface of test frame in field.