

Forskning i bæredygtige begroningshindrende bundmalinger

Forskningsgruppe på DTU har etableret nyt feltlaboratorium i Hundested Havn.



Figur 1. CoaST testflåde til feltafprøvning af antifoulingmaling (set fra luften). Testflåden er beliggende i Hundested Havn.

Af Claus E. Weinell, Torben Rasmussen og Nezam Azizaddini, CoaST, Institut for Kemiteknik, DTU

Forskning inden for begroningshindrende malinger ved Institut for Kemiteknik, KT havde sin begyndelse sidst i 90'erne, hvor man (prof. Kim Dam-Johansen og prof. Søren Kiil) i tæt samarbejde med Hempel A/S initierede et forskningsprogram med formålet at få en bedre forståelse af virkemåden af de biocidholdige (konventionelle) bundmalinger. Dette indebærer blandt andet avanceret matematisk modellering af disse antifoulingmalinger. Til at underbygge den matematiske modellering var

der brug for data, der beskriver de fysiske og kemiske mekanismer af bundmaling. Dette fordrede et afprøvningssystem med meget veldefinerede betingelser, dvs. et veldefineret "havmiljø", som inkluderer salinitet, saltsammensætning, pH og temperatur. Samtidigt skulle malingsoverfladen opleve en veldefineret strømning.

Til at opfylde dette formål blev der opbygget en skibssimulator, som i al sin enkelthed består af en roterende cylinder med påsatte malingsprøver neddyppet i en tank med kunstigt havvand under konstante betingelser. Den veldefinerede strømning blev opnået ved et såkaldt Couette-design, som består af en cy-



Figur 2. Testpanelerne er fastspændte til rustfri stålrammer (cirka 0,3 x 1,2 meter), der via en række styr på selve testflåden fastholdes til denne i neddyppet tilstand. Ved inspektion kan rammerne let trækkes ud af vandet og sættes på flåden, se figur 3.

lindrisk skal omkransende den roterende cylinder [1]. Grundtanken med den matematiske modellering var at forstå virkemåden af afgivelsen af aktivstofferne og på den måde at blive bedre til at dosere disse aktivstoffer, såkaldt controlled release teknologi. Denne teknologi anvendes i øvrigt mange andre steder, for eksempel i gødningsgranulater, medicinske tabletter og nikotinplastre. Ved at mestre "controlled release" kan man både gøre den ønskede effekt langt bedre og man kan samtidigt spare på de ofte dyre aktivstoffer. Den ideelle control-

led release af aktivstoffer i konventionel antifoulingmaling giver akkurat biocid nok til at holde organismene væk. Hverken mere eller mindre.

CoaST, The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre

Det største skifte i malingsforskning ved KT skete i januar 2017, hvor det nye center, CoaST (The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Centre) blev etableret baseret på en betydelig donation fra Hempel Fonden.



Figur 3. Testpaneler inspiceres af erhvervsforsker Tenna Frydenberg (EnCoat).

Missionen med CoaST er blandt andet at danne et stærkt forsknings-, innovations- og undervisningsmiljø inden for malingsteknologi og videnskab. Centeret skal dække forskning i råvarer, formulation, produktion og anvendelse af maling samt nye funktionaliteter, test og karakterisering. Alt dette skal have bæredygtighed som det gennemgående element. Siden 2017 har CoaST været i en rivende udvikling, hvilket har resulteret i opbygning af en række nye laboratorier bestykket med state-of-the art formulations- samt karakteriseringsudstyr. Samtidigt er bemandingen styrket på både den faste stab og på det store antal studerende og forskere, der opsøger CoaST, som platform for deres uddannelse og forskningsaktiviteter.

Etablering af CoaST Maritime Test Centre, Hundested

Foruden den styrkede indsats inden for generel malingsforskning, har etableringen af CoaST også sat ekstra skub i forskningen og udvikling inden for antifouling-området. En af de større satsninger CoaST har kastet sig ud i, er opbygningen af en stor feltstation i Hundested Havn, CoaST Maritime Test Centre, hvor marin begroning kan undersøges i det virkelige miljø. Hundested Havn med havnefoged Søren Brink har i denne forbindelse udvist stor velvilje og opbakning til, at CoaST kan udføre forskning netop her. En del af feltstationen består af en stor testflåde (betonflydebro), som giver mulighed for at teste mere end 4.500 malingsprøver ad gangen på testpaneler (10 x 20 cm), se figur 1. Testpanelerne er fastspændte til rustfri stålrammer (cirka 0,3 x 1,2 meter), der via en række styr på selve testflåden fastholdes til denne i neddyppet tilstand, se figur 2 og figur 3. Der er indbygget tre interne pools i testflåden, som skal tjene til specialforsøg. Blandt andet benyttes en af disse pools til en "skibssimulator" (se figur 4, side 8) lig den, som har været anvendt i laboratoriet siden slut 90'erne og disse dynamiske testmuligheder er i stadig udbygning.

Foruden at fungere som platform for afprøvning af især antifoulingmaling skal selve testflåden naturligvis være et sikkert og arbejdsvenligt udendørs laboratorium, ikke mindst set i lyset af, at denne lidt specielle arbejdsplads anvendes af et stort antal studerende og forskere, der løbende kommer til gruppen. Derfor er der indtænkt forskellige arbejds- og sikkerhedsprocedurer. Testflåden blev søsat maj 2020, og der er siden opsat to supporthuse, som tjener som henholdsvis værksted og feltkontor.

Desuden indeholder et af supporthusene en lille udstilling med blandt andet videopræsentationer, som for de interesserede besøgende på stedet giver et dybere indblik i marin begroning og CoaST-forskning inden for dette emne.

Hvad er marin begroning (biofouling) og konsekvenserne heraf?

Når man spadserer langs en strand eller på en mole, vil man bemærke, at tang, rurer, muslinger, alger m.m. faktisk kan vokse på hvad som helst, der befinder sig helt eller delvist under vandoverfladen. Disse marine organismer kan være flotte at se på (se bladets forside med rurer), men de er faktisk direkte uønskede, når vigtige funktioner påvirkes negativt af deres tilstedeværelse. Her tænkes specielt på skibe, hvor skibsbundens stand er af overordentlig stor betydning både driftsmæssigt og økonomisk. Enhver forøgelse af skrog-ruheden vil føre til forøgelse af friktionsmodstanden og tabt indtjening forårsaget af enten mistet fart eller forøget brændselsforbrug, dvs. højere driftsomkostninger, se for eksempel [2]. I en nylig undersøgelse havde 44 procent af et antal undersøgte skibe mere end 10 procent af skroget begroet med rurer. En 10 procent begroning med rurer betyder, at skibet skal bruge 36 procent mere brændstof for at opretholde den samme fart. Figur 5 viser et eksempel på en skibsside med kritisk begroning af blandt andet rurer.

En anden undersøgelse af 60 krydstogtskibe afslørede, at når disse opererede i farvande med højt begroningstryk, løb ekstraudgifterne til brændstof op på 3 millioner DKK per skib årligt. Dette betyder samtidigt en signifikant ekstra-udledning af CO₂ til atmosfæren. Problemstillingen ved begroning kunne også være i forbindelse med kølevandsindtag til kraftværker, som kræver fri passage af kølevand, eller offshore konstruktioner, som for eksempel vindmøllefundamenter, hvor begroningen kan belaste konstruktionerne i så høj grad, at de risikerer at blive ødelagt over tid. Det kan være nødvendigt med en fordyrende overdimensionering i designfasen, så konstruktionerne kan holde til belastningen, men modvirkning af begroning er allerhelst foretrukket. Behovet for en bedre forståelse af begroningsmekanismerne og en bedre måde at bekæmpe den uønskede begroning på, er derfor stort.

Hvordan bekæmpes den uønskede biofouling?

Den uønskede betydning af marin begroning er ikke en ny erfaring; den har været kendt og beskrevet i mere end 2.000 år og bekæmpelsesmetoderne har gennem tiderne været vidt forskellige. I gammel tid blev der på træbåde blandt andet anvendt



Figur 4. Skibssimulator, eller rotor, til dynamisk afprøvning af antifoulingmaling. Malingsprøverne er lagt på cylinderen, som roterer under vandoverfladen. Forinden i højre hjørne af billedet kan ses et undervandskamera, der følger den roterende cylinder live.

opvarmet talg, tjære, voks eller beg. I begyndelsen blev de opvarmede og flydende råmaterialer påført direkte på undervandsskroget, men senere blev der iblandet effektive aktivstoffer, gift, der blev afgivet mere eller mindre kontrolleret, for eksempel arsenik-, bly- eller kviksølvsalte, [3]. Man anvendte også metalbelægning (bly- og senere kobberplader) på træskibe. Metalbelægning tjente også det formål at holde ødelæggende pæleorme væk fra træskroget. Det største skifte i teknologi skete dog, da stålskibe i starten af 1900-tallet efterhånden afløste træskibene. Hermed var det ikke muligt at montere kobberplader direkte på stålskroget på grund af risikoen for galvanisk korrosion, og der var nu brug for "rigtig bundmaling". Miljøbelastningen fra de oprindelige bundmalinger var betydelig, og deres effektive levetid var kort. Efter 2. verdenskrig skete der et stort spring i udviklingen i form af kemisk syntetiserede polymerer og nye opløsningsmidler. Specielt brugen af det bredspektrede biocid, tributyltin (TBT) gav et enormt løft i effektiviteten og blev hurtigt state-of-the-art. På grund af uheldige miljømæssige bivirkninger forårsaget af TBT-holdige malinger er malingstyperne efter at have domineret markedet i cirka tre årtier, blevet forbudte og nu helt udfaset. Nye, mere miljøvenlige, tin-fri malingsteknologier, så dagens lys allerede i 1990'erne, og der udvikles og optimeres faktisk stadig på dem den dag i dag. Der skelnes i dag typisk mellem to hovedgrupper af bundmalinger: De konventionelle bundmalinger, der bygger på udludning af aktivstoffer og de biocidfri fouling release malinger, der bygger på overflader med lav overfladespænding og høj elasticitet.

Forskningsprojekter i CoaST Maritime Test Centre, CMTC

Som eksempler på antifouling forskningsprojekter der pt. er i gang i CMTC, kan nævnes følgende emner:

- Tidlig detektion af begroningsorganismer ved hjælp af digital billedbehandling (ph.d.-studerende Morten L. Pedersen).
- Metoder og strategier for optimal afrensning af skibssider (ph.d.-studerende Shujie Lin).
- Statisk/dynamisk afprøvning af fouling control coatings til simulering af forskellige skibsmønstre (ph.d.-studerende Mads Olsen).
- Controlled release af co-biocider for en effektiv dosering af samme (erhvervsforsker Tenna Frydenberg, EnCoat).
- Nye funktionelle overflader med antifouling effekt og lav miljøpåvirkning (ph.d.-studerende Marcel Butschle).

Konventionelle bundmalinger

Nuværende tin-fri antifoulingmalinger bygger på Cu_2O som hovedbiocid, der sammen med andre aktive stoffer, co-biocider, erstatter det før anvendte TBT. Et begroningshindrende malingsystem, der efter påføring (ofte 2-3 lag) og tørring typisk er 300-450 μm tykt, skal både indeholde og frigive den korrekte mængde aktivstoffer i helt op til fem år. Vægtmæssigt udgør aktivstofferne i en antibegroningsmaling typisk 35-45 procent, resten er bindemidler, uopløselige pigmenter, diverse additiver og opløsningsmidler. Alt i alt kan indholdet af forskellige malingskomponenter let udgøre 10 eller flere forskellige stoffer, hvilket naturligvis giver ekstra udfordringer i forståelsen af eventuelle vekselvirkninger [3].

Fouling release malinger

"Non-stick"- eller fouling release bundmalinger har deres oprindelse i et ønske om biocidfri systemer. Det er en teknologi, som har været under bevågenhed i de sidste cirka 40 år. Teknisk set modvirker teknologien ikke, at begroningsorganismerne hæfter sig til skibssiden, således som en biocidholdig maling gør, men i praksis er bindingen mellem begroningsorganismen og malingsoverfladen så svag, at den brydes blot ved organismens egen vægt eller ved det vandpres, den

vil opleve på for eksempel en skibsside (deraf udtrykket fouling release). Begroningsorganismer i havet er meget forskellige. Kendte typer som for eksempel rurer, muslinger, alger, diatomeer har alle hver deres type "lim", som udskilles ved hæftningen til en overflade. Limtyperne er typisk proteinbaserede og undergår en kemisk krydsbinding. Den mest nærliggende løsning til at modvirke vedhæftning af begroningsorganismer er at skabe en malingsoverflade med meget lav overfladespænding. En lav overfladespænding gør det svært for limen at befugte overfladen, hvilket er essentielt for vedhæftning. Samtidigt vil en fleksibel overflade brudmekanisk sikre en nemmere løsrivelse af de organismer, som allerede har hæftet sig. Silikoneelastomerer (for eksempel PDMS) udmærker sig ved at være glatte og stærke, men også fleksible, hvilket giver de vigtige fouling release egenskaber [4]. Figur 6 på næste side viser, hvordan en vanddråbe preller af overfladen på silikoneelastomerer med lav overfladespænding.

Andre aktuelle bekæmpelsesteknikker

Til trods for at der allerede findes rigtig gode produkter på markedet både inden for de konventionelle antifoulingmalinger og fouling release malingerne, så har de alle deres begrænsninger i levetid og

performance enten i tilfælde af pludselige ændringer i det forventede sejlmønster, og/eller miljøet skibet befinder sig i. Desuden er der et stadigt ønske om at løse problemstillingen med en stadig mere effektiv og mere miljømæssigt forsvarlig måde samtidigt med ønsket om, at det skal være økonomisk attraktivt. Man er i højere grad begyndt at tænke i de baner, at en regelmæssig mekanisk afrensning endda kan være acceptabel.

Der tilbydes for tiden services med afrensningsdroner, der får tankerne ledt hen på de robotgræsklippere, man efterhånden finder i mange danske haver. Måske udspringer denne teknik af den såkaldte "grooming"-teknologi, som især militære flådefartøjer har draget nytte af i flere år. Disse skibe har et specielt sejlmønster, idet de ofte ligger i havn i lange perioder og dermed er ekstra udsat for begroning. Grooming er en hyppig, men skånsom, afrensning af skibssiden. Man finder også meget effektive produkter på markedet, nu hvor man kombinerer fouling release effekt med såkaldte amfifile overflader, der "forvirrer" mikroorganismerne, når de skal sætte sig. Man kombinerer endda disse funktionelle overflader med små mængder biocid, som nu resulterer i signifikant forlængede levetider for disse malingsystemer. Andre nyere metoder, som nu har bevæget sig fra forskningsfasen over til den



Figur 5. Skibsside med kritisk begroning af marine organismer.

kommercielle fase, er SLIPS (Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces). SLIPS består for eksempel af en fleksibel silikonepolymer med et smøringslag som danner en flydende fase på overfladen [5]. Overfladen føles glat og olieagtig, når man rører ved den og polymeren har et reservoir i malingens porer, som erstatter den flydende overflade, i takt med at den vaskes eller slides væk. Det er nærliggende at drage analogier til dyrenes verden. Det er kendt og beskrevet, at en delfins hud er dækket af porer, som udskiller en gelagtig, fedtrig substans. En flydende overflade vil i princippet holde organismene fra at sætte sig, da de ønsker et "fast" underlag. Der findes naturligvis mange flere moderne bekæmpelsesmetoder end de ovennævnte, og flere kommer til. Årsagen til dette må bestå i en stadig tro på, at den ideelle løsning stadig findes derude.



Figur 6. Vanddråber preller af overfladen på en silikoneelastomer på grund af den lave overfladespænding.

Hvordan ser fremtiden ud i CoaST?

Problemstillingen med marin begroning på både skibe og faste maritime installationer har været velkendt i årtusinder. Man har også været i stand til at bekæmpe denne begroning op gennem tiderne, i starten dog mere eller mindre effektivt og med store miljøkonsekvenser. Det er imidlertid først i de senere årtier, at man er begyndt at se på mere miljørigtige metoder. Med etableringen af forskningscenteret CoaST på Danmarks Tekniske Universitet har Danmark bragt sig i front i forskningen og uddannelse inden for malingsvidenskab og -teknologi. På antifouling-siden er det vores ønske at udvikle og samle de teknikker og metoder, som overordnet vil hjælpe med til at begrænse ulempen ved den marine begroning. Etableringen af feltlaboratoriet i Hundested Havn er et yderst vigtigt element i dette arbejde sammenholdt med de forskningsprojekter, der allerede er i gang, og de projekter, der ligger klar til start.

E-mail:

Claus E. Weinell: cwei@kt.dtu.dk

Referencer

1. Weinell, C.E., K.N. Olsen, M.W. Christoffersen and S. Kiil, Biofouling. 2003, 19, 45-51.
2. Weinell, C.E., Bundmalings rolle i reduktion af skibes friktionsmodstand, Dansk Kemi, 2005, 2, 34.
3. Yebra, D.M., S. Kiil, K. Dam-Johansen, Prog. Org. Coat. 2004, 50 (2), 75.
4. Weinell, C.E., Fouling Release - biocidfri bundmaling, Dansk Kemi, 2006, 4, 35.
5. Basu, S. et al., Green Biolubricant Infused Slippery Surfaces to Combat Marine Biofouling, 2020, Jour. of Colloid and Interface Sci. 568: 185-97.



Lektor Marianne Glasius modtog prisen som årets aerosolforsker af adjunkt Jonas Elm, som sidder i bestyrelsen for Nordisk Selskab for Aerosolforskning.

Årets aerosolforsker

Nordisk Selskab for Aerosolforskning uddelte den 15. december 2021 prisen som årets aerosolforsker, også kaldet Aerosologist. Den hædersfyldte pris gik til lektor Marianne Glasius fra Institut for Kemi ved Aarhus Universitet. Prisen blev tildelt for Marianne Glasius' enestående bidrag til kemisk karakterisering af atmosfæriske aerosoler på molekylært niveau.

Marianne Glasius har etableret, og leder, en internationalt anerkendt forskningsgruppe ved Aarhus Universitet i analytisk og atmosfærisk kemi. Forskergruppen fokuserer på udvikling af avancerede kemiske analyser, der kan etablere ny viden om den kemiske sammensætning af atmosfæriske aerosoler. Ved hjælp af højtydende væskechromatografi (HPLC) koblet til elektro-spray-ionisering og et quadrupol Time-of-Flight massespektrometer (QTOF-MS), har hendes gruppe udviklet metoder til at bestemme aerosolers kemiske sammensætning. Specielt har Glasius-forskergruppen været banebrydende i udvikling og applikation af QTOF-MS-metoder til at identificere og kvantificere organiske syrer, dimerestere og organosulfater i aerosolprøver. Som også vist i artikel bragt i seneste nummer af Dansk Kemi, analyserer Glasius' forskergruppe aerosolprøver fra kammerekspiriment, der bidrager med ny indsigt i reaktionsmekanismer og aerosoldannelse under forskellige forhold [1]. Forskergruppen undersøger desuden den kemiske sammensætning af atmosfæriske aerosoler fra steder i hele verden, herunder aerosoler indsamlet i Arktis, Amazonas og Kina.

Marianne Glasius har således bidraget med betydelig molekylær indsigt i den kemiske sammensætning af atmosfæriske aerosoler, der er vigtig for at forstå aerosolers rolle i luftkvalitet og klima. Ud over sine imponerende videnskabelige bidrag formidler Marianne Glasius aerosolforskning til et bredt publikum via offentlige foredrag. Endelig har hun som tidligere medlem af Nostas bestyrelse og præsident i perioden 2015-2019 været en nøglespiller i at fremme aerosolforskning i Norden.

Kilde: Nordisk Selskab for Aerosolforskning

Reference

1. Ditte Thomsen, Jonas Elm, Merete Bilde og Marianne Glasius. Fra duften af gran til luftbårne nanopartikler, Dansk Kemi, 2021, nr. 6, p. 16-19.