

# 绿色化学及其技术在腐蚀防护中的应用

陆 柱

(华东理工大学资源与环境学院 上海 200237)

**摘 要** 近年来绿色化学及其技术的应用已经成为环境保护和防止污染的重要方面。绿色化学可将污染控制在一定水平,即在化学品的制造和应用中降低或消除有毒有害物质。防腐蚀化学品中如涂料、缓蚀剂等作为一类化学品,如果在这些领域应用绿色化学技术,可以减少或消除许多有毒有害的化学品,并在此基础上开发新型的环境友好型的防腐蚀化学品。

**主题词** 绿色化学 缓蚀剂 涂料 腐蚀防护

## APPLICATION OF GREEN CHEMISTRY AND ITS TECHNOLOGY TO CORROSION PREVENTION

Lu Zhu

(Resources and Environmental Engineering Institute, ECUST Shanghai 200237)

**Abstract** In recent years, the application of Green Chemistry and its technology has become an important subject in the field of environmental protection and pollution prevention. The technology of Green Chemistry can reduce pollution to a certain level. For example, hazardous substances have been reduced or eradicated in the manufacture and use of chemicals. If used in the field of anti-corrosion chemicals, such as coating, corrosion inhibitor etc, Green Chemistry and its technology will reduce and eliminate the use of many hazardous chemicals. In addition, the new types of environmental friendly anti-corrosion chemicals will be developed based on Green Chemistry.

**Keywords** Green chemistry Corrosion inhibitor Coating Corrosion prevention

### 1 绿色化学及其技术概况

我们正生活在一个充满化学品的世界,至 1993 年全球化学品已近 4 亿 t,人类普遍使用的化学品约有 8 万种之多,我国生产的化学品也已超过 3 万种,它们对发展经济和提高人类生活水平起了重要作用,并创造了巨大效益,但遗憾的是它们中不少是有毒有害化学品,如农药、氯乙烯、多氯联苯等。

美国化学学会主席 Paus Anderson 指出,绿色化学是要求除了在过程末端控制废物外,它还要求我们在化学品生产全过程中产生更少废物甚至是零排放,以便更有效地生产有用产品的新的方法。简单地说,绿色化学是应用化学技术和方法降低或消除副产物、有机溶剂等有害人体健康和环境的技术。目前绿色化学已引起全球各国政府、企业家、研究者和开发商的重视。绿色化学要实现以下目标:(1)降低排放或实现废物零排放;(2)发展安全产品和安全工艺;(3)采用生命周期评价方法(Life-Cycle Assessment);(4)提高采用材料、能源和水的效率,循环或再利用材料和挖掘再生资源。

在过去几年中,许多化学发明者已经开发了环境可接受的更好产品。一般说,绿色化学的评价是化学反应可被以下几个基本因素所影响;(1)原材料的选择;(2)合成方法的选择;(3)反应条件的选择;(4)产品和分子目标的选择。因此,绿色化学(Green Chemistry)及其技术是指能减少对人类健康和环境有害影响而进行的化学物质和制品的原料-生产-废弃-回收的全部循环技术,推行绿色化学的目标是要创造出一个优良的循环型经济的社会。如图 1 所示。

### 2 绿色化学在缓蚀剂中的应用

在冷却水、空调水等工业用水处理药剂中,缓蚀剂和阻垢剂是常用的两大类药剂。缓蚀剂是一类化学物质,当它少量加入腐蚀环境可以降低或阻止金属的腐蚀,从而可以使金属或合金得到保护;阻垢剂则是另一类化学物质,加入系统如冷却塔或锅炉可降低或阻止水垢的生成。缓蚀剂通常可分成无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两种。

#### 2.1 无机缓蚀剂

有的无机缓蚀剂可在没氧存在时具有钝化的功

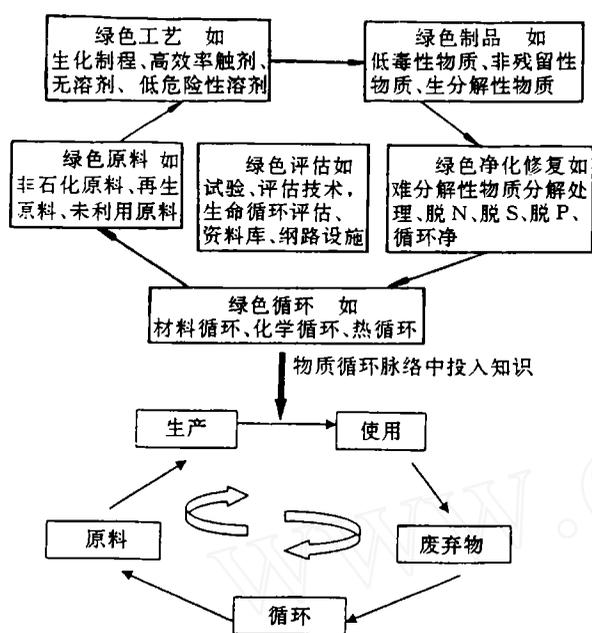


图1 绿色化学技术开发的思考方向

能,包括铬酸盐、亚硝酸盐,它们能氧化金属的表面而生成钝化氧化物膜。其它的无机缓蚀剂则要求有氧化存在时工作,如磷酸钠、硅酸盐、硼酸盐、钨酸盐和钼酸盐等。在冷却塔中抑制腐蚀方面,聚磷酸盐、亚硝酸盐和铬酸盐早已有应用,但由于它们的环境毒性使铬酸盐( $\text{Cr}^{6+}$ 排放标准为 $0.05\text{mg/L}$ )等的应用受到限制,甚至在密闭系统也很少应用。其它无机缓蚀剂还有锂盐、锌盐、钙盐或钼酸盐、钨酸钠或钨酸锂、溴化铵、重铬酸钠、二氧化硫、硫酸钠、磷酸钠或磷酸钾等,除氧剂或硫化物的清除剂则还利用亚硫酸钠、碳酸锌、氧化锌、氢氧化锌、硫酸锌等。我们在无机缓蚀剂领域应用绿色化学概念时的主要改进是消除许多对环境有毒化合物的应用,如铬酸盐和重铬酸盐,而代之以环境友好的化学品。钼酸盐和钨酸盐是两种近期开发应用的无机缓蚀剂,钼酸钠可添加在冷却系统、汽车防冻系统以及金属切削系统以代替铬酸盐,其防止腐蚀的机理一般认为是钼酸盐离子可吸附在冷却塔金属表面生成金属钼酸盐膜可以防止腐蚀。由表1可知钼酸盐的毒性远低于铬酸盐。

钼酸盐可以作为肥料,通常考虑其营养性要比毒性更多,其他可代替铬酸盐的还有胂类,以胂类在用于船用柴油机引擎的缓蚀剂为例,在日本已作为专利。华东理工大学开发的钨酸盐系列的复合缓蚀剂先后得国家发明奖和中国发明专利(专利号为85100471.7)。这种缓蚀剂的开发一方面考虑到钨是我国独特的丰富自然资源,我国钨的储藏、生产和出口量均占世界第一,具有资源优势,另一方面经医疗

卫生单位测试, $\text{LD}_{50}$ 值 $\approx 2000\text{mg/L}$ 属低毒物质,具有环境优势,目前已在有关炼油厂和制药厂等单位应用,并由国家环保局评为1998~2002年环保重点转化项目。

新的无机缓蚀剂种类较少,而且无机缓蚀剂要求高浓度才能有效工作。近年来有机缓蚀剂发展虽较快但其热稳定性则相对较差。

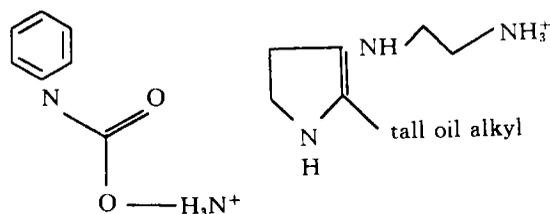
表1 钼酸盐与铬酸盐的毒性比较

试验生物	药剂名称	试验时间/h	$\text{TLm}^{50}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
红鲱鱼	钼酸盐	96	7340
红鲱鱼	钼酸盐	96	285
水蚤	钼酸盐	48	3220
水蚤	铬酸盐	48	3

## 2.2 有机缓蚀剂

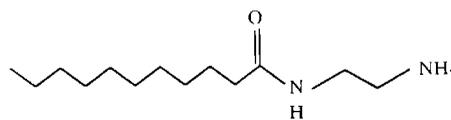
大量的有机化合物可作为有机缓蚀剂,目前至少有141种基本品种,有效的有机缓蚀剂其有机化合物必须是“键”的形式与金属表面相结合,通常这种有机化合物与金属能生成吸附键。

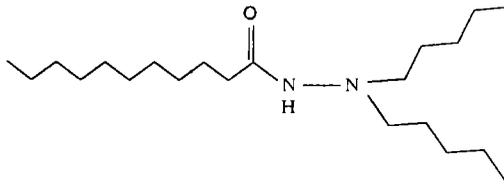
有机缓蚀剂中最的一类是有机胺,包括脂肪胺和芳香胺、一元胺、二元胺或聚胺及它们的盐。脂肪胺的吸附是由于它们具有表面活性的一 $\text{NH}_2$ 官能团,它能与金属表面生成化学键。如果我们在有机胺缓蚀剂中应用绿色化学概念,即减少对任何有毒性的胺化合物及其盐的应用,而引入新的低毒性的有机胺化合物来代替,例如以更多的脂肪胺代替和减少芳香胺的应用,又如三乙醇胺盐和醋酸盐可作为缓蚀剂用于润滑和金属加工工厂。以下是这类缓蚀剂的例子:



这类缓蚀剂可与咪唑啉等复合作油气井缓蚀剂,这些缓蚀剂对环境是低毒性的。有机胺缓蚀剂还可代替许多重金属缓蚀剂如锌和铬酸锶、磷酸锌、硼酸钡和磷硅酸盐。

聚胺及其衍生物主要用于石油工业。以下是聚胺缓蚀剂的两个例子:





此外,目前使用的气相缓蚀剂如亚硝酸二环己胺等毒性都较大。它们的LD<sub>50</sub>值列于表2。

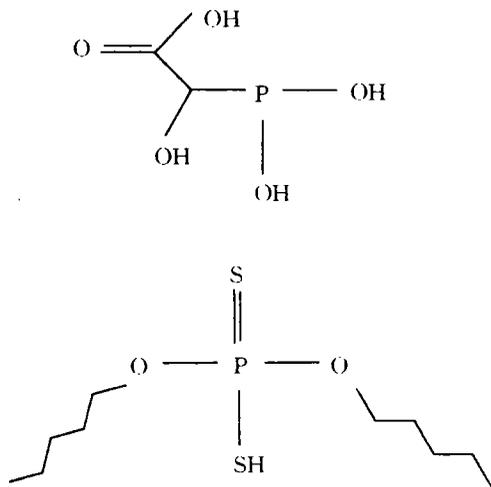
近期报道咪唑啉类化合物如2-甲基咪唑啉、2-乙基咪唑啉、2-异丙基咪唑啉,既具有良好的防锈能力,又是一类低毒物质。华东理工大学最近研制成功的4-(N,N-二正丁基)-胺甲基吗啉也属于这类低毒高效的气相缓蚀剂。

表2 常用气相缓蚀剂的毒性

气相缓蚀剂	LD <sub>50</sub> (mg · kg <sup>-1</sup> )
亚硝酸钠	85(大鼠)
亚硝酸二环己胺	325(大鼠)
环己胺	710(大鼠)
苯并三氮唑	965(小鼠)
碳酸环己胺	820(小鼠)

### 2.3 阻垢剂

阻垢剂可用于冷却塔和锅炉水处理的防垢,它们通常是一种螯合剂,与水中Ca、Mg生成高分子螯合物,而阻止水垢的生成。有机膦酸脂和膦酸盐是最广泛应用的阻垢剂,有的有机膦酸脂和膦酸盐对环境也有一定影响,可用低毒化合物来代替,例如:



(NH<sub>4</sub>)(HF<sub>2</sub>)可溶解硅和硅酸盐生成氟硅酸,其无毒,可回收利用,并能回收氟化物,这是常用的,再利用材料和挖掘再生资源。

经开始开发,如聚丙烯酸PAA可代替毒性高的阻垢剂,它虽然对环境没有毒性,但还是不能生物降解的,因此对环境仍有影响。其它的还有多种聚合物如二元共聚物或三元共聚物等。PAM聚丙烯酰胺也是一种阻垢剂,但也和PAA有同样不可生物降解的问题。最近华东理工大学开发的绿色化学阻垢剂是TPA(热聚天冬氨酸)。TPA除可抑制CaCO<sub>3</sub>垢外还可抑制CaSO<sub>4</sub>及BaSO<sub>4</sub>垢,如图2所示。

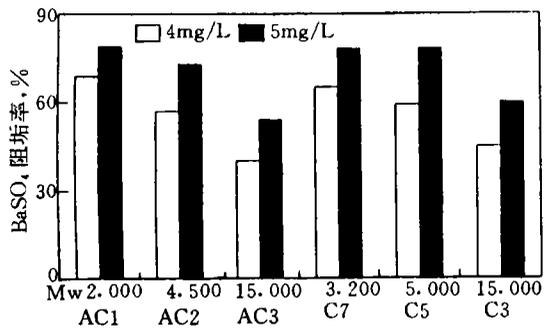
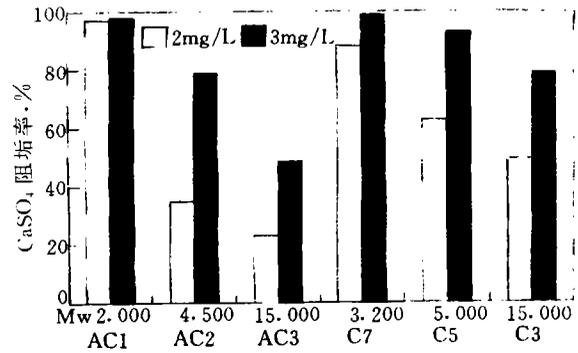
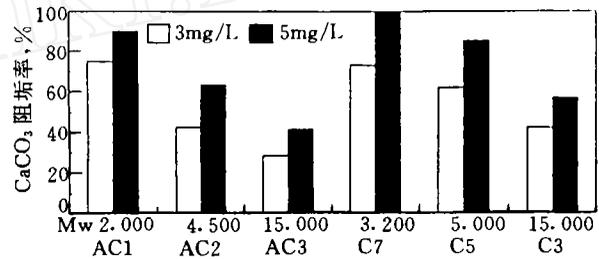


图2 阻垢效果对比(AC-聚丙烯酸 C-聚天冬氨酸)

对TPA试验指出,它是比PAA更好的阻垢剂。不仅制造过程是绿色的,原料天冬氨酸也是可从自然界提取的,因此制造过程是清洁的,而且两步法工艺制造还不用溶剂。TPA对环境没有毒性,而且能全部生物降解成无毒性的化学品。如图3所示,其有的无机缓蚀剂可在没氧存在时具有钝化的功

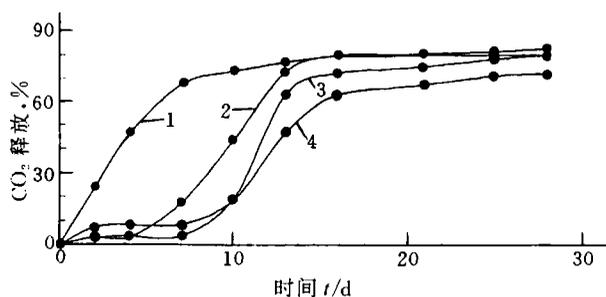


图3 有关阻垢剂的生物可降解性  
 1. 葡萄糖 2. 聚天冬氨酸 C5(分子量 4500)  
 3. 聚天冬氨酸 C1(分子量 33000)  
 4. 聚天冬氨酸 C4(分子量 10000)

低于参比的葡萄糖。

它可在油田应用,既有缓蚀功能又有阻垢功能。从所周知,油田 CO<sub>2</sub> 会导致石油生产线上许多腐蚀问题。聚天冬氨酸是解决这类腐蚀和结垢问题的良好选择。此外 TPA 在海水淡化和反渗透制水的防垢方面也有良好的应用前景。

### 3 绿色化学在防腐蚀涂料中的应用

绿色化学要求我们在选用防腐蚀材料时,除了考虑其性能和成本两因素外,必须增加第三个因素——环境因素,现分别举例如下:

例 1. 在木材防腐蚀中,过去常采用五氯酚钠作为防腐蚀材料,但在五氯酚钠中常会有相当的二恶烟,这是一种剧毒物质。美国最近耗时 3a(年)以上,耗资数千万研究其毒化影响,并在讨论制订对策。

例 2. 传统的防锈颜料中常含有 Pb、Cr 等有毒有害金属,虽然效果较好,但扩散到环境中对环境和人体均有害。因此欧美、日本等地区与国家目前对 Pb、Cr 防锈颜料已有明确规定要求用非 Pb、非 Cr 的防锈颜料来代替。

例 3. 又如大量使用的防腐蚀涂料尤其是室内涂料中的有机溶剂,如甲醛、二甲苯等对人体健康的影响也不容忽视,因此今后的方向是把水性涂料、无溶剂涂料和粉体涂料作为今后开发的重点。

现重点介绍和讨论绿色化学在防腐蚀涂料中的应用:

据统计目前全球涂料产品销售量为:溶剂型涂料占 53%,水性涂料占 36%,粉体涂料占 5%,其他占 6%,虽然溶剂型涂料仍占绝大多数,但传统的溶剂型涂料的市场需求已以每年 1%的降幅向下递减,而用于水性涂料的原料却以每年 3%~9%的速度增长,这是因为随着环境保护的要求日益严格以及各国纷纷制订大气污染控制的法规,在迈向 21 世

纪的今天,从可持续发展战略观点对防腐蚀涂料的要求,除了具有良好防腐蚀性能外,需努力的目标还有:(1)快干;(2)无溶剂;(3)无胺化;(4)符合环保要求等。因此,全球涂料业的生产和应用必须向努力降低挥发性有机物——VOC 的环保型涂料产品发展,而其中以水性涂料代替或部分代替溶剂型涂料就是重要的方向之一。水性涂料与溶剂型涂料有关性能比较见表 3 及图 4。

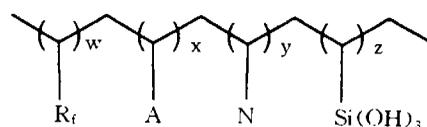
表 3 水系涂料与溶剂型涂料性能

性能	水系涂料	溶剂型涂料
固形物浓度, %	55	60
溶剂量, %	4	40
水量, %	41	—
稀释率, %	10	40
涂装时固形物浓度, %	0.5	0.43
涂装时溶剂浓度, %	0.04	0.57
涂装时水浓度, %	0.46	—
涂料密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.20	1.20
涂膜密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.35	1.35
干燥涂膜厚/μm	25	25
涂着效率	0.5	0.5
VOC/g·L <sup>-1</sup>	107	684
使用涂料量/g·m <sup>-2</sup>	135	157
使用溶剂量/g·m <sup>-2</sup>	5.4	89

严格讲为了解决有机溶剂和 VOC 对大气污染问题,要从溶剂型涂料发展到无溶剂型涂料可分成水性涂料、粉体涂料、高固体无溶剂涂料等几大类。但由于水性涂料因涂装装置与制造设备和传统的溶剂涂料更为接近。水性涂料的安全性、涂膜外观和膜厚控制却比粉体涂料更优越,因此格外受到重视。为此我们以水性涂料为重点进行讨论。

70 年代是水性涂料及其树脂的萌芽期,但在技术发展初期尚存在涂膜不易干燥、附着力差等缺点。进入 80 年代,由于环境保护法规的压力日益增加,而促使了水性涂料的快速发展。常用于水性涂料的树脂有:聚氨基甲酸酯、聚酯、环氧树脂、醇酸树脂、尿素树脂等,近年来出现的新型水性树脂举例如下。

(1) 低 VOC 水溶性氟化聚合物硅烷醇树脂。结构如下:



R<sub>f</sub>—氟化部分 A—阴离子基

N—非离子基 W≠X≠Y≠Z

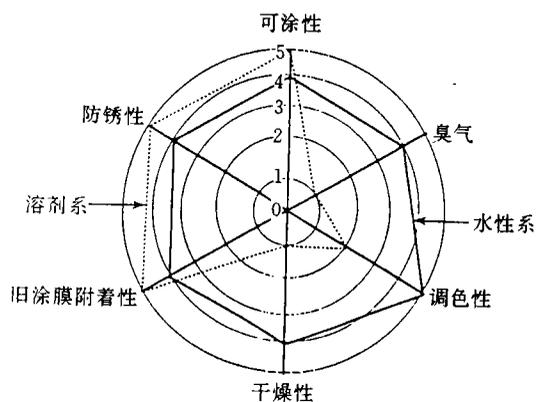
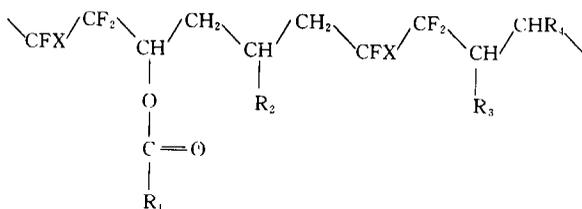


图4 水性涂料和溶剂型涂料性能比较

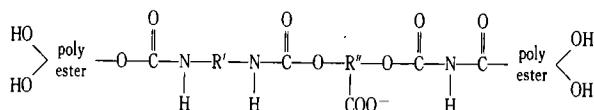
式中含氟部分提供防水、防油性能,阴离子基、非离子基和亲水官能基可使聚合体溶于水而减少溶剂的使用,其VOC值可低于100g/L。

(2) 水性氟化聚烯烃树脂。结构如下图所示:



由于这种结构中的C-F键的键能大于C-H键,而且氟原子可紧靠碳原子,故起到保护C-C键的作用,而使氟化聚合体可具备良好的耐腐蚀性和耐候性。

(3) 汽车底漆用水性涂料树脂。汽车底漆涂用水性PU树脂在欧洲市场占有率将由1993年的14%很快增长,预计在2000年可上升至45%,一种使用含氢氧基水性树脂为主剂所得涂膜透明性很好。其主剂结构如下:



总之,由于传统的防腐蚀涂料大都含有相当高比例的溶剂,因此在生产过程、施工过程以及应用

时,不仅大量有机溶剂的挥发对操作环境造成严重污染,而且对人体健康会造成很大的影响和伤害。随着环境保护要求的日益严格和各国纷纷制订大气污染控制的法规实施后,水性涂料、粉体涂料和高固形物涂料、辐照固化涂料等低污染性涂料进入了研究开发的快速增长阶段。尤其是水性涂料已从建筑物涂料拓宽到工业用涂料如钢板、食品罐头以至汽车工业等。近年来,国外许多大型涂料企业已将75%的研究开发经费投入环保型产品的研究开发。目前我国国内使用的防腐蚀涂料也大都属于溶剂型涂料,它引起的环境污染问题也日益严重,如室内装修用涂料等化学品和有机溶剂对人体健康的影响等均不容忽视,为此建议也有必要加强绿色化学及其技术的应用,加大环保型防腐蚀涂料及化学品的开发以实现可持续发展的要求。

#### 4 结论

新型的防腐蚀材料将根据绿色化学原理和观点来设计以防止污染。许多对环境低毒性的化合物,将逐渐代替原有的毒性高的化合物。这将促使许多化学品公司和工厂制造低毒和更易生物降解的防腐蚀材料,因此显示出围绕性能、环境和经济3个目标的绿色化学及其技术确实是未来的发展方向。

#### 参 考 文 献

- 1 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术. 腐蚀与防护. 1997,18(2):3
- 2 Diana Darling. Green Chemistry Applied to Corrosion & Scale Inhibitors, Materials Performance. 1998,37(12):42
- 3 Lu Zhu. A Study of Tungstate Carboxylate Inhibitor for Cooling Water Treatment, Proceedings of 9th International Corrosion Congress, 1984, 2703
- 4 朝仓光彦. 环境对应における水性涂料の进步, 表面技术, 1997,48(8):752
- 5 桑岛辉昭. 水性涂料の展开状况. 适用事例. 防锈管理, 1997,(6):202

收稿日期:1999-03-25

(上接第237页)

- (3A):1410~1419
- 19 Saatchi A, Tyle T, Barton A P. ibid, (5B):3786~3793
  - 20 Xu K, Dexter S C, Luther G W. Corrosion, NACE, 1997,300

- 21 Stratmann M, Streckel H. Corr. Sci., 1990(30):681
- 22 Little B J, Wagner P et al, Corrosion, 1986(42):533

收稿日期:1998-12-08