

绿色化学与防腐蚀技术的发展方向

魏刚 熊蓉春

(北京化工大学 北京 100029)

摘要 以绿色化学为基础,探讨了绿色防腐蚀技术研究开发的思路和方法,包括腐蚀设计的绿色化、防腐蚀材料合成与制备用原料的绿色化、采用无毒无害溶剂、采用无溶剂化反应以及发泡剂和喷雾剂的绿色化等。

关键词 绿色化学 防腐蚀技术

中图分类号 TG178.82 **文献标识码** A **文章编号**:1002-6495(2001)01-0033-04

GREEN CHEMISTRY AND PERSPECTIVES ON CORROSION PROTECTION

WEI Gang, XIONG Rongchun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT The relation of anti-corrosion technology and green chemistry is briefly described. The considerations and methods on R&D of green anti-corrosion technology, including the green corrosion design, green raw materials using in synthesis and preparation of anti-corrosion materials, innocuous-solvent, non-solvent reaction and green vesicant and spraying agent are discussed.

KEY WORDS green chemistry, anti-corrosion technology

近些年,一门旨在从源头上消除环境污染的学科“绿色化学”已在全球兴起.这一全新的概念使世界化学和化工学科的发展方向发生了重大的变革,并迅速扩展到自然科学的各个领域,影响到国民经济的各个行业的发展战略.然而,在腐蚀科学与工程领域,尚缺乏关于以绿色化学为基础的绿色技术的报道.本文根据作者的实践和体会并收集了相关资料,从绿色化学的观点探讨了防腐蚀技术的发展方向.

1 绿色化学的提出

所谓绿色化学^[1,2]就是用化学的技术和方法,从根本上减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂等的产生和应用.绿色化学研究的内容包括一般化学过程的四个基本要素,即目标分子(最终产品)、原材料(起始物)和转化反应的试剂、反应方式和反应条件.绿色化学的理想是原子经济性,即高效的化学合成应最大限度地利用原料分子的每一个原子,使之结合到目标分子中(如完全的加成反应: $A+B\rightarrow C$),达到零排放.

所谓绿色技术是指在绿色化学基础上发展起来的技术.绿色化学的总体思路是从根本上消灭污染源,使得废物不再产生,不再有废物处理问题,因而绿色化学是一门彻底阻止污染的化学.

从绿色化学或原子经济性的观点来看,以往采用的许多化工“三废”治理方法都是对污染的终端控制而不是始端预防,因而不属于绿色化学;通过改进管理的方法实现了环境污染的预防,因其手段不是化学和化学工程,也不属于绿色化学范畴.

2 防腐蚀技术的绿色化

根据绿色化学的概念,不妨把绿色防腐蚀技术定义为在绿色化学基础上研究开发的从源头上减少或消除环境污染的防腐蚀技术.绿色防腐蚀技术的目标是实现腐蚀工程中的原子经济性,即使原料分子中的原子百分之百的转变成防腐蚀产品,不产生副产品或废物,实现废物的零排放.因此,绿色防腐蚀技术不仅是环境友好技术,而且应当是经济上最为合算的技术.

众所周知,腐蚀所造成的直接损失约占国民经济总产值的3%~4%,其依据是著名的 Uhlig 报告、Hoar 报告及美国国家标准局报告.这些报告所统计的数字主要是原材料费用.对具体的腐蚀工程的费

用,目前的计算方法是除了原材料之外,再加上能耗和劳务费用.实际上,随着环保法规的严格化,还应当加上废物控制和处理、环保监测和达标以及事故责任赔偿等费用.而且,从发展趋势看,排污费用占腐蚀工程费用的比例将越来越大.

排污收费的目的是借助于经济手段促使排污者进行污染治理.只有当收费额超过污染治理投资和运行费用的总和时,才会刺激污染者主动进行污染治理.由于体制和操作管理上的问题,许多发展中国家的排污收费实际上远远低于污染治理成本从而失去了排污收费的刺激作用.中国关闭“十五小”即是一个很好的例子,因为排污收费已不起作用,只有采用行政手段强制关门^[3].中国国家环保总局认为,目前排污收费标准过低,仅相当于治污成本的 20% 左右,一些企业宁愿交纳排污费,也不愿意治理污染.将实行排污总量收费,逐渐提高征收标准,最终使之高于污染治理成本^[4].因此,排污收费远大于污染治理成本是社会发展的必然趋势,无论从经济上还是从环境保护上看,都必须研究开发从源头上减少或消除污染的绿色技术.

从可持续发展的战略出发,根据绿色化学的概念,绿色化无疑是 21 世纪防腐蚀技术发展的中心战略.防腐蚀材料的绿色化,防腐蚀材料生产用原材料和转化试剂的绿色化,防腐蚀材料生产反应方式的绿色化,防腐蚀材料生产反应条件的绿色化已经成为材料学、应用化学、精细化工和环境化学的学科前沿和重点研究开发方向.

3 绿色防腐蚀技术的研究开发

为实现腐蚀工程中的原子经济性,这里以绿色化学为基础,探讨绿色防腐蚀技术研究开发的思路和方法.包括腐蚀设计的绿色化、防腐蚀材料合成与制备用原料的绿色化、采用无毒无害溶剂、采用无溶剂化反应以及发泡剂和喷雾剂的绿色化等.

3.1 腐蚀设计的绿色化

绿色化学的概念正在重新塑造防腐蚀技术的发展方向.绿色防腐蚀技术的发展需要对传统的、常规的防腐蚀技术进行全面的认识相评价,从观念上、理论上和技术上进行发展和创新.当解决腐蚀问题时,设计对环境更友好、对人身更安全的新型防腐蚀方案应该是首要考虑.例如,红丹防锈漆漆膜坚韧,附着力强,耐水和防锈性能优异,对钢铁表面处理要求不高,在残留有锈蚀和氧化皮的表面上使用仍有很好防锈效果,已广泛用于各种钢铁结构、装置、设备及部件的防锈.但是,红丹防锈漆有毒,对人身不安

全,易造成环境污染,因而其性能虽好也不能采用.

为了在金属表面制备防腐蚀层,例如涂镀层、贴衬层等,必须首先进行除油、除锈等预处理.而预处理过程一般对环境均有污染,若采用带锈涂料,在有锈的钢铁表面直接涂覆,即可使铁锈稳定、钝化或转化,形成进一步制备防腐蚀层的基础.虽然目前带锈涂料的性能尚需改进,但该方案的思路是一类绿色化学反应方式.

在这方面,突破传统思路是十分重要的,一种能有效防止海洋生物附着的绿色防污剂的研究开发值得借鉴.当船舶航速低于 3~7 nmile/h 或停泊时,海洋生物即会附着于船底或水线部位,从而导致船体表面阻力增大,船舶航速降低,燃料消耗量增加.海洋生物还破坏防锈漆膜,加速船体钢板的腐蚀.因此,世界各国均把涂覆含有毒料的防污漆作为防止海洋生物附着的最经济有效的措施.防污漆与海水接触后,漆膜中的氧化亚铜、有机锡或有机铅等有毒物质以离子或分子形式在海水中溶解,在漆膜表面形成有毒溶液的薄层,从而能够排斥或杀死企图停留到漆膜上的海洋生物孢子或幼虫.这些防污涂料仅从毒杀海洋污损生物方面考虑,防污寿命受毒物含量的限制,经济上浪费较大,更重要的是对人身和环境有害.

为了从根本上解决防污问题,科学家们运用生物化学、细胞学、表面化学和物理学方面的知识力图研制出更好的防污漆,取得了一定进展,但仍处于理论研究和实验探索阶段.从不同的思路出发,通过对某些海洋生物具有防止海藻、藤壶等污损生物附着的能力的研究,美国 Rohm Haas 公司开发成功一种环境友好的海洋生物防污剂,获得了重大突破^[1].

3.2 防腐蚀材料用原料的绿色化

为了人类健康和环境安全,需要开发和应用对人和环境无毒、无危险性的原材料和转化反应的试剂来合成与制备防腐蚀材料.异氰酸酯是一类重要的防腐蚀材料,在腐蚀工程中常用作粘合剂和用来制备聚氨酯塑料.异氰酸酯的合成方法是光气法.光气剧毒,副产物 HCl 严重腐蚀设备.美国 Monsanto 公司的 Riley 等报道了一种由胺类和 CO₂ 直接反应生产异氰酸酯的新技术^[5].杜邦公司的 Manzer 也报道了一种用 CO 将有机胺直接碳化而合成异氰酸酯的工业化技术^[5].这两种技术都避免了使用光气,从而消除了环境污染.

聚碳酸酯是一种对酸性及油类介质稳定,机械及热电性能优良的防腐蚀材料,其合成方法是以双酚 A、有毒的光气及溶剂(二氯甲烷或二氯乙烷)为

原料,进行光气化反应和缩聚反应。Tundo 报道了用 CO_2 代替光气生产碳酸二甲酯的新方法, Komiya 开发了在固态熔融状态下,采用双酚 A 和碳酸二甲酯聚合生产聚碳酸酯的新技术,从而取代了常规的光气合成路线,不使用有毒害的原料和溶剂,实现了绿色化^[1]。

重防腐涂料代表了防腐蚀涂料的发展方向,但其制备一般都要使用含铬、铅等重金属的防腐颜料,不使用含重金属的防腐颜料成为绿色技术的关键。美国 Gerace Co 用离子交换型防腐颜料代替含重金属的防腐颜料,所生产的涂料已用于北海油田钻井平台的防腐。日本 Tagca 公司生产的新型 K-white 颜料(锌-硅酸盐改性的三聚磷酸铝)对铁表面螯合能力高,防腐性能优越。

3.3 无毒无害溶剂^[6]

在众多的防腐蚀方法中,涂料防腐是最主要的方法,其应用面之广,使用量之大是其它防腐蚀材料无法相比的。根据日本的统计资料,在各种防腐措施中,涂装费占 62.55%,超过其他防腐费用的总和。然而,目前大部分防腐蚀涂料都是溶剂型的,大量使用挥发性有机化合物(VOC),造成环境严重污染。从无污染、省资源、省能源出发,大力发展包括水性涂料、高固体分涂料、粉末涂料和辐射固化涂料等绿色技术代表了涂料的研究开发方向。

以水为溶剂的优点是,来源最为丰富、无毒、价廉、使用安全、不危害环境。水性防腐涂料技术难度较大,但随着防腐技术水平提高和受生态环境法规的制约,水性防腐涂料已经逐渐为人们接受并已取得较大进展。80 年代末,美国 ROHM ANDHAAS 公司研制成一种双组分水性丙烯酸/环氧树脂涂料系列 MAINCOTE AE-58,经多处考察和技术预测,其性能优异,耐化学、耐沾污、耐溶剂,明显优于溶剂型双组分环氧/聚氨酯系列,并具有低 VOC、施工安全、无臭、无毒、无火灾危险和符合环境法规等优点,主要用于桥梁、贮罐、载重钢构架等重防腐领域。

日本在水性重防腐涂料方面的研究主要是聚丙烯酸酯类型,其特点是引入特殊鳞片状的改性滑石粉,其中细度大于 0.007 cm 和小于 0.007 cm 各占 50%,从而提高了涂层的强度和抗蚀能力。

英国 Leighs 公司在近十年里,一直致力于开发一种防腐性能与同厚度环氧或氯化橡胶相当、明显超越一般防腐涂料的高性能水性防腐涂料。该涂料牌号为 Envirogard M260 M370 M502,其中包括云母氧化铁(M10)高耐候面漆,主要用于钢结构、海洋和石油化工防腐。

英国 Dawes 公司开发了一套自行配套的高性能水性防腐涂料系列 Acrylon,其中包括 4 种底漆、一种厚漆中间层涂料和一种半光面漆,适用于海洋、建筑和工业重腐蚀防护,该涂料通过了 ASTM 盐雾试验并获得英国 BS6920 饮用水法规认可。

德国 Hekel 公司开发的水性环氧涂料 Waterpoxy,不仅防腐性能优良,VOC 低,易施工,使用期长,而且对基材处理要求不苛刻。

无机富锌涂料是水性重防腐涂料的重要一员,它主要用作底漆,对整个重防腐涂层体系至关重要,因而对无机富锌涂料的改进一直在进行。德国 Galvatech Led 公司开发的 Zinga 富锌涂料含锌 95%,在 De Graevec 造船厂已使用多年,防腐性能优于电镀锌 3 倍,甚至在较轻度锈面(mildrust)上也能使用。日本研制一种可和环氧中间层,聚氨酯面漆配套自干的水性富锌涂料,与多种传统漆配套体系对比,其综合经济效益和防腐效果俱佳,防腐寿命约 12~15 年,已在海洋工程和近海炼油厂等防腐领域使用。

总之,水性重防腐涂料是很有前景的防腐涂料品种,目前仅在起步阶段,还有许多关键技术有待突破,有许多技术问题有待防腐工作者去解决。

3.4 无溶剂化反应^[7]

无溶剂化反应可在固态或液态(熔融状态或常态)进行,没有废弃物产生,为防止 VOC 污染,无溶剂化是最可行的办法。

美国 Zebtron Co 生产的无溶剂聚氨酯涂料可用于海上设施、石油设备、海桥钢桩和破冰船的防护,具有无针孔、快干、超厚、易施工、耐久、耐候、综合机械性能优越等优点,是加拿大、日本等许多国家争相采用的优选涂料品牌。

无溶剂环氧树脂涂料在无溶剂化涂料领域中是比较成功的,只是近年来在活性稀释剂的低毒性和固化剂的安全可靠性等方面受到挑战,正在改善之中。据说,美国 Devoe Marne 涂料公司的 Devran 230 和 Devran 188 等就是较有成效的代表,已在舰船、海上钢结构、海上油田设施等方面得到应用。在重防腐领域中,解决层与层之间的粘接、冷热交互环境下不开裂、耐重创击等难题,无溶剂环氧树脂涂料是最有希望的一种涂料。

用环氧树脂改性不饱和聚酯也是无溶剂化重防腐涂料的一种发展趋势。例如,用环氧树脂改性含烯丙基和羧基的不饱和聚酯或甲基丙烯酸酯,将防腐和耐候性巧妙结合,可得到价格适中、性能全面、易被用户认可的重防腐涂料。

在施工费用日益上涨的今天,人们对近于无溶剂体系的高固体份涂料更感兴趣,因为这种涂料可以在通用施工设备上施涂,又符合环保法规,效果也相当不错。日本钢铁公司和 Hirotada Koto 近几年各自在聚丁二烯 - MDI (diphenylmethane - diisocyanate) 体系的基础上制得的重防腐涂料性能优良,防腐耐久、耐海水、抗冲击、适合海上钢铁构件护岸设施的防护使用。英国 Victor thorwe Perrick 公司开发的 Rust - Oleum 9818 涂料,是一种双组分的云母氧化铁颜料“双重涂料”,可获得常规涂 6~7 道才能达到的防护效果,主要用于桥梁、铁塔等大型钢结构防护。

3.5 发泡剂和喷雾剂的绿色化

在腐蚀工程中,为了制备聚氨酯等泡沫塑料防腐保温层,普遍以 F_{113} 、 F_{11} 或 F_{12} 等 CFCs (含 F、Cl、C 的化合物) 类物质作为发泡剂。CFCs 还被用作油漆、涂料的喷雾剂。已经证明, CFCs 会破坏大气臭氧层而造成臭氧空洞。为了保护臭氧层,联合国环境规则署多次召开专门会议,已将 CFCs 类物质的禁用期从原规定的 2000 年提前到 1996 年 1 月 1 日,我国规定对 CFCs 实施削减的时限是 2010 年完全淘汰。

为了减轻 CFCs 禁用所造成的影响,国内外已积极开展了 CFCs 替代物的研制、生产和相关应用技术的研究。在发泡剂方面,美国杜邦公司^[8]提出以 HCFC - 123 (1, 1, 1 - 三氟 - 2, 2 - 二氯乙烷) 作为 F_{11} 的替代物。其合成方法是四氯乙烯与氟化氢反应先生成 F_{113} , 再经重排和氢化即得。以铬类化合物作催化剂,使四氯乙烯与氟化氢进行气相反应,可一步制得 HCFC - 123。以三氯乙烯与氟化氢反应然后再氯化也可制得 HCFC - 123。

HCFC - 141b^[9] (1, 1, 1 - 二氯氟乙烷) 沸点 32℃, 与 F_{11} 相近。以偏氯乙烯与无水氟化氢反应,即可制得 HCFC - 141b。使三氯乙烯与无水氟化氢进行气相反应亦可制得。HCFC - 141b 用作聚氨酯泡沫塑料的发泡剂的试验证明,与 F_{11} 相比,发泡效率

提高 15%, 但保温性略差。

也可能以超临界流体作为 CFCs 的替代物。超临界流体是指温度和压力处于其临界点之上的流体,是一种介于气态与液态之间的流体状态;其密度接近于液体,而粘度接近气体。其中,超临界 CO_2 流体以其临界压力和温度适中、来源广泛、价廉无毒等优点而得到广泛应用。采用超临界 CO_2 代替 CFCs 作为油漆、涂料的喷雾剂和泡沫塑料的发泡剂已有报道。

4 结束语

从绿色化学的观点看,腐蚀研究不仅在经济和安全两个方面,而且在保护环境,防止由设备腐蚀引起的物料或污染物外泄方面也具有重要意义。因此,各工业国对绿色防腐蚀技术的研究开发十分重视,已经取得了一定成果。但是应当看到,绿色防腐蚀技术的研究开发尚处于起步阶段,材料腐蚀涉及国民经济的各个部门,研究任务十分艰巨。面对挑战,只有对绿色防腐蚀技术的研究开发加大投入力度,组织科技力量对传统的、常规的防腐蚀技术进行全面的认识和评价,从观念上、理论上和技术上进行创新,才能适应当今世界科技进步和社会发展的步伐。

参考文献:

- [1] Anastas P T, Williamson T C. ACS Symposium Series, # 626, American Chemical Society, Washington D C, 1996, 1~15, 81
- [2] 熊善春. 国家科技部工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集. 北京: 科技部高新技术发展与产业化司出版, 1999. 42
- [3] 陈文明. 化学进展, 1998, 10(2): 113
- [4] 赵水新. 我国将实行排污总量收费. 人民日报, 2000, 1: 31
- [5] Anastas P T, Farris C A. ACS Symposium Series, # 577, American Chemical Society, Washington D C, 1996, 122. 144
- [6] 明伟华, 府寿宽. 化学进展, 1998, 10(2): 194
- [7] 陆熙炎. 化学进展, 1998, 10(2): 123
- [8] Gumprecht W H, Manzer L E. EP313061, 1988
- [9] Ide T, Komatsu T. EP187643, 1985