

海洋环境氯离子沉降率及腐蚀严酷度评价研究

李建秋¹, 向利², 杨阳², 陈川², 龚芳³

(1.南方电网调峰调频发电有限公司, 广州 510630; 2.中国电器科学研究院股份有限公司
工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663; 3.广东省水利电力勘测设计研究院, 广州 510635)

摘要: **目的** 通过大气环境氯离子沉降率和严酷度评价研究, 为海水抽水蓄能电站设备防腐蚀设计提供数据支撑。**方法** 主要利用干片法和银测试片法对海南某地区远海 a 点和近海 b 点 3—6 月大气中的氯离子沉降率和腐蚀速率进行研究。**结果** 干片法数据分析发现, 每月 b 点氯离子沉降率高于 a 点, 其平均温度低于 a 点, 平均相对湿度高于 a 点。银片数据分析发现, b 点环境较为严苛, 其氯化银腐蚀膜厚于 a 站, 其中 a 点腐蚀速率等级为 G2, 而 b 点除 3 月外腐蚀速率等级均达到 G3。对比数据发现, 干片法获得的每月盐雾沉降率变化趋势与银片法每月腐蚀速率变化趋势一致。**结论** 温度、湿度是影响大气氯离子沉降率的重要因素, 而大气盐雾含量是影响设备腐蚀速率的重要影响因素, 为确保海水抽水蓄能电站设备安全可靠运行, 需采用控温、控湿以及除盐雾技术降低服役环境腐蚀严酷度。

关键词: 腐蚀速率; 银片; 氯离子; 沉降率; 环境等级; 防腐防护

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)02-0103-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.02.018

Evaluation of Sedimentation Rate and Corrosion Rate of Chloride Ions in Marine Environment

LI Jian-qiu¹, XIANG Li², YANG Yang², CHEN Chuan², GONG Fang³

(1. China Southern Power Grid Power Generation Co., Ltd., Guangzhou 510630, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China Electric Institute, Guangzhou 510663, China;
3. Guangdong Hydropower Planning & Design Institute, Guangzhou 510635, China)

ABSTRACT: This paper evaluates and studies the sedimentation rate and corrosion rate of chloride ions in marine environment, to provide data support for the corrosion protection of seawater pumped storage power station equipment. The sedimentation rate and corrosion rate of atmospheric chloride ions at station a far from the shore and station b near the shore in a certain area of Hainan from March to June are analyzed mainly by the dry plate method and silver test plate method. From the analysis of data obtained by the dry plate method, we can see that the chloride ion sedimentation rate at station b is higher than that at station a, and its average temperature is lower than that at station a, while its average relative humidity is higher than that at station a. The analysis of data obtained by the silver plate method shows that the environment of station b is harsher, the corrosion film of sta-

收稿日期: 2020-08-24; 修订日期: 2020-09-21

Received: 2020-08-24; Revised: 2020-09-21

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0903700)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Projects (2017YFB0903700)

作者简介: 李建秋 (1986—), 男, 工程师, 主要研究方向为水电站建设与运维管理。

Biography: LI Jian-qiu (1986—), Male, Engineer, Research focus: construction, operation and maintenance management of hydropower stations.

引文格式: 李建秋, 向利, 杨阳, 等. 海洋环境氯离子沉降率及腐蚀严酷度评价研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(2): 103-107.

LI Jian-qiu, XIANG Li, YANG Yang, et al. Evaluation of sedimentation rate and corrosion rate of chloride ions in marine environment[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(2): 103-107.

tion b is thicker than that of station a. The corrosion rate of the station a arrives at G2, while that of the station b reaches to G3 except for March. It is found that the variation trend of salt spray sedimentation rate obtained by dry plate method is consistent with the corrosion rate obtained by silver plate method. It can be concluded that the change of temperature and humidity is an important factor for the sedimentation rate of chloride ions, such as controlling the environment temperature and humidity, and using some salt fog purification equipment to reduce the corrosion severity of the service environment.

KEY WORDS: corrosion rate; silver plate; chloride ion; sedimentation rate; environmental grade; corrosion protection

近年来,海洋资源的大力开发与利用使得海水抽水蓄能电站成为当前最具应用价值的大规模储能技术之一。然而海洋环境典型的高温、高湿、高盐雾气候特点,使得海水抽水蓄能电站设备服役环境尤为严苛,其中,高盐雾环境是电站金属设备稳定性和可靠性的最大威胁之一。因此,海洋大气环境盐雾含量和腐蚀速率的研究对海水抽水蓄能电站防护尤为重要。

盐雾主要成分为氯化钠和水分子,因此,检测大气 Cl^- 含量可用于评估大气盐雾含量。目前大气氯离子含量检测方法分为两个步骤:氯离子收集和氯离子含量检测。常用的收集方法有湿烛法、干片法以及大气采样法^[1-2]。湿烛法具有测试数据稳定、不受采样方向等影响的特点,但其对采样环境具有一定的要求,且操作相对复杂,不利于随时随地应用,具有一定的局限性^[3]。大气采样法具有采样周期短、操作简单等特点,但其采样数据具有瞬时性,且受风速、风向等因素影响较大,数据具有随机性,不适用于对环境长时间评估。干片法具有操作简单,采样样品易保存,且相对湿烛法采样更为灵活等特点^[4],故本次海洋大气氯离子收集选择干片法。常用的检测 Cl^- 的方法有氯离子选择性电极^[5]、离子色谱^[6]、分光光度计等^[7]。其中,氯离子选择性电极的稳定性较差,离子色谱相关设备价格相对较为昂贵,而分光光度计具有测试灵敏度高、精确度高的特性,故选择为本次测试方法。

目前腐蚀速率监测比较成熟的方法有挂片法^[8]、大气腐蚀检测仪^[9]、铜测试片^[10-11],这些方法尽管都能在一定程度上做到腐蚀速率的表征,但仍存在着诸多不足。如挂片法,通过测试挂片质量损失或质量增加量来表征其环境腐蚀速率,该方法测试周期长,测试精度差;大气腐蚀检测仪,相对设备成本较高,操作较为复杂,探头等维护较为困难,且在一些狭小空间使用较为不便;铜测试片法有效解决了挂片法精度差的问题,能使腐蚀精度高达 0.1 nm,且该测试片尺寸较小,能轻松应用于狭小空间,使用与携带均很方便。该方法也存在局限,即对含氯污染物不敏感,且其腐蚀受湿度影响极大,容易造成数据不稳定等问题^[12-14]。除铜片法外,银片法也是监测环境腐蚀速率的重要方法,对银测试片的研究,国外较早,部分研究者认为银片在环境中的主要腐蚀产物为氧化银、氯化银以及硫化银^[15-18],并且通过研究银片腐蚀程度,

对其进行环境分级^[19-20]。相对而言,国内研究较少。万晔等人^[15]利用银片监测鲑鱼圈和沈阳两个地区的腐蚀情况,研究发现鲑鱼圈氯化银含氯更高,主要是由于鲑鱼圈海洋大气中海盐颗粒浓度较高所致。

文中选择对氯离子敏感,且受湿度影响小的银片作为海洋环境腐蚀速率监测方法。文中利用干片法收集大气环境氯离子,再利用分光光度计检测出环境中的氯离子含量,利用银片法监测环境设备腐蚀速率,结合环境温湿度变化情况,分析海洋环境下服役设备腐蚀受相关因素影响的情况,为抽水蓄能电站建设选材与腐蚀防护提出有价值的建议。

1 实验

1.1 材料

实验材料主要有:银片(99.99%, 12 mm×90 mm×0.05 mm),砂纸(220#、400#、600#),纱布(医用纱布),氯化钾(AR)、丙酮(AR)、异丙醇(AR)均购于国药集团化学试剂有限公司,铂片电极和参比电极(饱和 Ag/AgCl)购于上海辰华仪器有限公司。试验过程中所用水均为二次蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 氯离子沉降率监测

根据 ISO 9225 中规定要求^[2],将纱布剪成 120 mm×120 mm,固定在木框内,使纱布暴露有效面积为 100 mm×100 mm。其中纱布为双层,每个监测点放置 3 组平行样。

1.2.2 腐蚀速率监测

根据 ISA 71.04 要求^[11],依次用 220#、400#、600# 砂纸打磨银测试片至表面光亮平整,接着用脱脂棉蘸取丙酮溶液,擦洗测试片表面。随后浸泡在热的异丙醇中数秒后,捞出冷风吹干,固定于测试架上并密封保存。

将银片置于海南某地区试验站点,该站点与海水抽水蓄能电站选址环境相似,均为典型的湿热海洋性气候。其中远海站点简称 a 站,较近海站简称 b 站(远海 a 点距离海岸线直线距离约 20 km,近海 b 点距离海岸直线距离约 200 m),暴露至一段时间,取回测试。

1.3 数据分析方法

1.3.1 氯离子监测方法

按照 ISO 9225 中的方法^[2], 将收集大气氯离子的纱布的有效面剪下, 浸入适量的蒸馏水中, 80 ℃ 水浴加热, 使其收集到的氯离子充分溶解在水中。冷却后, 过滤得到纱布清洗液, 一般清洗 3 次以上。将过滤后的纱布清洗液定容, 再利用分光光度计进行检测, 同时将未使用的同批次纱布按照上述方法, 清洗、过滤、定容, 测试数据作为本次空白样品, 并根据式 (1) 计算大气中的氯离子沉降率。

$$S = \frac{m_1 - m_0}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: S 为环境中氯离子沉降率, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; m_1 为收集氯离子纱布中含有的氯离子质量, mg ; m_0 为空白纱布中含有的氯离子质量, mg ; A 为纱布有效面积, m^2 ; t 为纱布收集时间, d 。其中, 纱布中氯离子质量等于分光光度计测试的样品质量浓度与样品定容体积的乘积。

1.3.2 腐蚀速率数据分析方法

利用电化学还原法测试银片腐蚀产物膜厚, 测试系统为三电极体系。其中, 辅助电极为两片平行相对的铂片电极, 安装时, 测试电极与铂片电极均平行安放, 电解液为提前通氮气除氧的 0.1 mol/L KCl 溶液,

还原电流密度为 $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ^[21]。根据式 (2) 计算其各个腐蚀产物含量^[22]:

$$T = \frac{10^4 \cdot i \cdot t \cdot M}{a \cdot N \cdot F \cdot d} \quad (2)$$

式中: T 为腐蚀产物膜平均厚度, nm ; i 为还原电流, mA ; t 为电化学还原腐蚀产物的时间, s ; a 为测试片表面积, cm^2 ; M 为腐蚀产物的摩尔质量, g/mol ; F 为法拉第常数, $F=96500 \text{ C}/\text{mol}$; N 为还原一个分子需要的电子数, AgCl 为 1, Ag_2S 为 2; d 为腐蚀产物的密度, g/cm^3 , 以块状固体的密度作为薄膜的密度。

2 结果与讨论

2.1 干片法测试盐雾沉降率数据及温湿度数据分析

干片法收集的氯离子沉降率数据如图 1 所示, 明显看出每月 b 点氯离子沉降率均高于 a 点, 主要是由于 b 点离海岸更近^[5]。结合温湿度数据可以看出, b 点每月平均温度低于 a 点, 而每月平均相对湿度高于 a 点, 表明温湿度可能是影响氯离子沉降率的因素。主要是由于当环境中湿度较大时, 含氯离子的水汽更易凝聚而加速沉降。

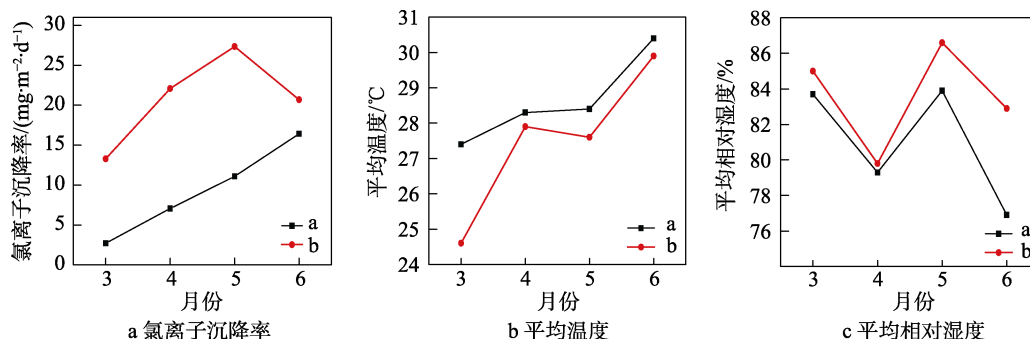


图 1 不同月份的盐雾沉降率以及平均温湿度数据

Fig. 1 Precipitation rate of salt spray and average temperature and humidity data in different months: a) the precipitation rate of chloride ion; b) the average temperature; c) the average relative humidity

2.2 腐蚀速率数据分析

2.2.1 宏观形貌

不同月份暴露 30 天后, 银片的外观形貌如图 2 所示。由于腐蚀产物的附着, 银测试片表面已失去原有金属光泽。其中, a 点腐蚀片颜色呈棕黄色, b 点腐蚀片颜色呈紫褐色, 且 b 点 3—6 月腐蚀片颜色有逐渐加深的趋势, 表明可能是腐蚀产物膜加厚导致。

2.2.2 电化学测试

不同月份暴露 30 天的银片的电化学还原曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 每月的腐蚀产物除

AgCl (腐蚀电位在 $0 \sim 700 \text{ mV}$) 外, 均含有 Ag_2S 腐蚀产物 (腐蚀电位在 $700 \sim 1200 \text{ mV}$)^[23-24]。计算其腐蚀膜厚度, 并按照表 1 进行腐蚀分级, 结果见表 2 和表 3。可以发现, a 点的腐蚀环境等级为 G2, 而 b 点氯化银腐蚀膜厚以及总腐蚀膜厚均大于 a 点, 且除 3 月外, b 点腐蚀等级均达到 G3 等级, 表明该环境较为苛刻, 氯离子是影响腐蚀的重要因素。

腐蚀产物中氯化银的含量与环境中盐雾含量相关^[15]。从表 2、表 3 中的数据可以发现, b 点氯化银腐蚀膜厚于 a 点, b 点氯化银腐蚀膜厚度呈先增后减趋势。其中 5 月氯化银腐蚀膜最厚, 数据与干片法氯离子沉降率趋势相同, 而 a 点氯化银腐蚀膜厚度与干

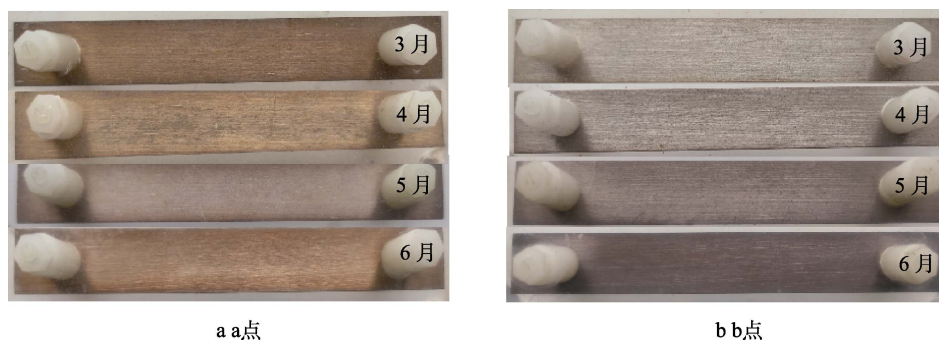


图2 不同月份银测试片外观照片

Fig. 2 Macroscopic morphology photograph of silver plates in different months: a) station a; b) station b

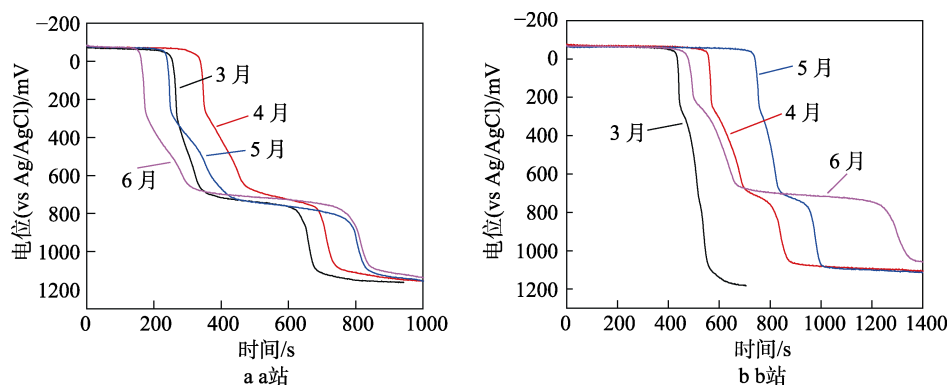


图3 不同月份的银测试片数据

Fig. 3 Date of silver plates in different months: a) station a; b) station b

表1 腐蚀膜厚度与环境等级关系^[11]

Tab. 1 Relation between corrosion film thickness and environmental grade

腐蚀膜厚度 T/nm	$T < 20$	$20 \leq T < 100$	$100 \leq T < 200$	$T \geq 200$
环境等级	G1	G2	G3	GX

表2 a点腐蚀膜厚与环境等级

Tab. 2 Corrosion film thickness and environmental grade at station a

月份	$T_{\text{AgCl}}/\text{nm}$	$T_{\text{Ag}_2\text{S}}/\text{nm}$	$T_{\text{总}}/\text{nm}$	环境等级
3	43.46	29.39	72.85	G2
4	60.98	22.82	83.80	G2
5	48.95	39.07	88.02	G2
6	38.92	46.89	85.81	G2

表3 b点腐蚀膜厚与环境等级

Tab. 3 Corrosion film thickness and environmental grade at station b

月份	$T_{\text{AgCl}}/\text{nm}$	$T_{\text{Ag}_2\text{S}}/\text{nm}$	$T_{\text{总}}/\text{nm}$	环境等级
3	71.14	0.62	71.77	G2
4	91.74	13.76	105.50	G3
5	109.66	13.78	123.44	G3
6	87.06	57.54	144.60	G3

片法氯离子沉降率趋势略有不同,可能是由于较多的硫化银腐蚀产物引起氯化银腐蚀膜趋势改变。a、b

点总腐蚀膜厚度趋势与 a、b 点干片法测量的氯离子沉降率趋势一致,表明利用银测试片法不仅可以表征环境设备腐蚀速率,还可以用来判断氯离子含量变化。

3 结论

干片法和银测试片法对海洋环境大气中的氯离子沉降率和腐蚀严酷度评价结果表明,氯离子是影响腐蚀速率的重要原因,而温湿度等环境因素影响氯离子沉降率。为确保海水抽水蓄能电站设备安全可靠运行,需采用控温、控湿以及除盐雾技术降低服役环境腐蚀严酷度。

参考文献:

- [1] GB/T 10593.2, 电工电子产品环境参数测量方法 第2部分: 盐雾[S].
GB/T 10593.2 Method of the measuring environmental parameters for electric and electronic products—Part 2: Salt mist[S].
- [2] ISO 9225, Corrosion of metals and alloys—Corrosivity of atmospheres measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres[S].
- [3] 陈建琼, 唐其环, 郭赞洪, 等. 海洋大气氯离子监测方法—湿蚀法与干片法对比研究[J]. 装备环境工程,

- 2017, 14(6): 77-83.
- CHEN Jian-qiong, TANG Qi-huan, gUO Zan-hong, et al. A comparative study of the monitoring method of chloride ion in ocean atmosphere - wet candle method and dry slice method[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(6): 77-83.
- [4] 刘聪, 唐其环, 赖丽勤. 海洋大气氯离子采集过程饱和现象研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 26-28.
- LIU Cong, TANG Qi-huan, NAI Li-qin. Study of sayuration of chloride sampling in marine atmosphere[J]. Equipment environmental engineering, 2010, 7(1): 26-28.
- [5] 胡杰珍, 刘泉兵, 胡欢欢, 等. 热带海岛大气中氯离子沉降速率[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(6): 463-466.
- HU Zhen-jie, LIU Quan-bing, HU Huan-huan, et al. Cl^- sedimentation rate in atmosphere of tropical island[J]. Corrosion & protection, 2018, 39(6): 463-466.
- [6] 孙善德, 彭雪彦. 离子色谱法在饮用水痕量氯离子检测中的应用[J]. 环境与发展, 2019(4): 124-125.
- SUN Shan-de, PENG Xue-yan. Application of ion chromatography in the detection of trace chloride ion in drinking water[J]. Environment and development, 2019(4): 124-125.
- [7] 刘新妹. 电厂废水中高含量氯离子自动检测技术研究及应用[D]. 北京: 华北电力大学, 2018.
- LIU Xin-mei. Research and application of high content chlorine ion automatic detection technology in power plant wastewater[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2018.
- [8] 海霞, 任永宏, 张庆祝, 等. 腐蚀速率检测结果重现性的研究[J]. 石油化工应用, 2013, 32(8): 118-120.
- HAI Xia, REN Yong-hong, ZHANG Qing-zhu, et al. Study on the reproducibility of corrosion rate detection results[J]. Petrochemical industry application, 2013, 32(8): 118-120.
- [9] 王晓明. 基于大气腐蚀检测仪的锌在大气环境中腐蚀行为的研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- WANG Xiao-ming. Research on corrosion behavior of zinc in atmosphere via atmospheric corrosion monitor[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [10] RICKETT B I, PAYER J H. Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: Hydrogen sulfide and sulfur dioxide/hydrogen sulfide[J]. The electrochemical society. 1995, 142(11): 3723-3728.
- [11] ASTM ISA 71.04, Environmental conditions for process measurement and control systems: Airborns[S].
- [12] COLES H C, HAN T, PRICE P N, et al. Air corrosivity in U.S. outdoor-air-cooled data centers is similar to that in conventional data centers[R]. Washington D C: Department of Energy (EERE), 2011.
- [13] EVANDRO S, CHRIS M. Air quality monitoring at historic sites[J]. Journal American Society of Heating Refrigerating and Air (conditioning engineers), 2005, 47(8): 40.
- [14] MICHEL D, MILAN K, THI-PHUONG N. Monitoring copper and silver corrosion in different museum environments by electrical resistance measurement[J]. Studies in conservation, 2010, 55: 121-133.
- [15] WAN Ye, WANG Xian-le, WANG Xiu-mei, et al. Determination and generation of the corrosion compounds on silver exposed to the atmospheres[J]. Int j electrochem sci, 2015(10): 2336-2354.
- [16] LEE D, LEE J, CHEN C C, et al. Evaluation of the anti-corrosion capacity for various electronics by way of accelerated corrosion testing platform[C]// Microsystems, packaging, assembly & circuits technology conference.[s. l.]: IEEE, 2016.
- [17] LIN H, FRANKEL G S, ABBOTT W H. Analysis of Ag corrosion products[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(8): c345-c355.
- [18] JOHANSSON E, LEYGRAF C. Corrosion measurements of silver and copper in indoor atmospheres using different evaluation techniques[J]. British corrosion journal, 1999, 34(1): 27-33.
- [19] MICHEL D, MILAN K, THI-PHUONG N. Monitoring copper and silver corrosion in different museum environments by electrical resistance measurement[J]. Appl phys A, 2016, 122: 923.
- [20] EVANDRO S, MULLER C. Air quality monitoring at historic sites[J]. ASHRAE Journal, 2005, 136: 15-23.
- [21] RICE D W, PETERSON P, RIGBY E B, et al. Atmospheric corrosion of copper and silver[J]. Atmospheric corrosion, 2014, 128(2): 275-284.
- [22] ASTM B825-13, Standard test method for coulometric reduction of surface films on metallic test samples[S].
- [23] GIL H, BUITRAGO C P, ECHAVARRÍA A. Characterization of atmospheric corrosion products formed on silver in tropical-mountain environments[J]. J solid state electrochem, 2015(19): 1817-1825.
- [24] FOAX L, MAZIBUKO N. Effectiveness of using pure copper and silver coupon corrosivity monitoring (CCM) metal strips to measure the severity levels of air pollutants in indoor and outdoor atmospheres[J]. Nace international, 2008(10): 6-10.