

海水 ORP 对 3C 钢腐蚀行为的影响

丁 慧

(胜利油田胜利勘察设计研究院有限公司, 山东 东营 257026)

摘要: 研究了氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)对海水中碳钢腐蚀电化学特征的影响,应用动电位极化曲线法探讨了 ORP 与碳钢腐蚀行为之间的关系。结果表明,海水的 ORP 参数对碳钢腐蚀行为具有较大的影响,其中 O_2/OH^- 电对的作用占主导,其他电对如 Fe^{3+}/Fe^{2+} 也有一定的影响。随着海水 ORP 的增大,其氧化能力越强,碳钢腐蚀电流增大,腐蚀速度加快。水质相对稳定的开放性大洋海水中,可以考虑海水氧化还原电位在碳钢腐蚀速度预测评估中的应用。

关键词: 氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP); 氧化还原电对; 海水腐蚀
中图分类号: P734.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2013)06-0073-04

海水氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential, ORP)是海洋地球化学和海洋物理化学中广泛使用的一个参数^[1-3]。它是用来表征海水氧化还原特性的最基本参数,可以用来判断氧化还原电对中每一种形态的稳定情况,在沉积物研究中描述其氧化还原特性,还可以用来判断好氧厌氧微生物的存活条件等等,是描述海水状态的重要参数之一^[4-5]。

氧化还原电位通常由惰性电极(如铂电极)在无外加电流的情况下测得的。海水中铂电极测得的电位是一种混合电位,是由若干个氧化还原电对共同作用的结果,反映的是综合的海水体系的氧化能力。海水中金属腐蚀过程是氧化还原反应,与海水的温度,含氧量, pH 值, 盐度等环境状态参数有密切的关系。海水的氧化还原电位反映了海水的综合氧化能力,因此,它必然通过与海水中金属腐蚀反应偶合而对腐蚀过程产生较大的影响,即氧化还原电位也是影响腐蚀过程的海水状态参量之一。目前尚无与此有关的报道,本文以 3C 钢为例研究了 ORP 对碳钢腐蚀行为的影响。

1 实验

柱状 3C 钢电极采用环氧树脂密封,表面面积为 0.785 cm^2 。试验前依次经过 260[#]~1000[#]水磨砂纸打磨,丙酮清洗,超声波清洗。3C 钢的成分如表 1 所示。

表 1 3C 钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of 3C steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Ti	Fe
0.18	0.30	0.32	0.40	0.40	0.30	0.30	0.35	0.053	Balance

试验溶液使用青岛汇泉湾过滤海水。海水通过通入纯净的 N_2 和 O_2 改变含氧量或者采用 $FeCl_3$ 等氧化剂来调整海水的氧化还原电位。

使用美国 YSI6600 多参数水质监测仪测量含氧量、氧化还原电位等参数。

采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极使用饱和甘汞电极。电化学测量使用 Solartron SI1287 恒电位仪及相应的数据分析软件 CView2。极化曲线测试中扫描速度为 0.333 mV/s 。

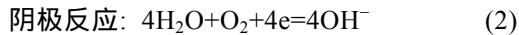
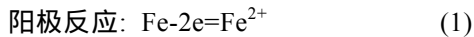
2 结果与讨论

2.1 开放性大洋海水中 ORP 对 3C 钢腐蚀行为的影响

氧化还原电位在海水中主要受海水的含氧量和 pH 值影响,在开放性大洋海水中,具体海域位置海水 pH 值相对稳定,变化范围较小,其氧化还原电位主要受含氧量的影响^[6]。海水是一个复杂的体系,通常除了 O_2/OH^- 之外还有多个非溶解氧组分的氧化还原过程同时发生,如 Fe^{3+}/Fe^{2+} , Mn^{4+}/Mn^{2+} , S/HS^- 等,它们不是完全处于平衡中,这些电对也能对海水的氧化还原电位产生影响。在大洋海水中,这些过程很弱,对 ORP 的影响较小。碳钢在海水中的腐蚀主要是阴极氧去极化控制。通常开放性海水中碳钢发生

收稿日期: 2012-10-06; 修回日期: 2013-02-05
基金项目: 国家自然科学基金(40706031); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(BS2010NJ025)
作者简介: 丁慧 (1971-), 山东龙口人, 硕士, 研究方向: 油田采出水处理与环保技术, 电话: 0546-8552513, E-mail: dinghui601.slyt@sinopec.com

如下的电极反应:



在大洋海水中, 氧化还原电位对于碳钢腐蚀行为影响主要是通过含氧量变化实现的。图 1 为不同含氧量导致氧化还原电位变化时 3C 钢动电位极化曲线的变化。拟合计算得到表 2 所示的结果。

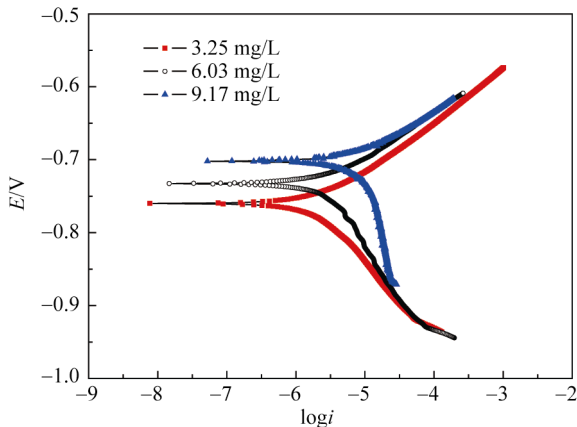


图 1 不同含氧量海水中测得的 3C 钢极化曲线

Fig.1 Polarization curves for 3C steel in seawater at different dissolution oxygen (DO) content

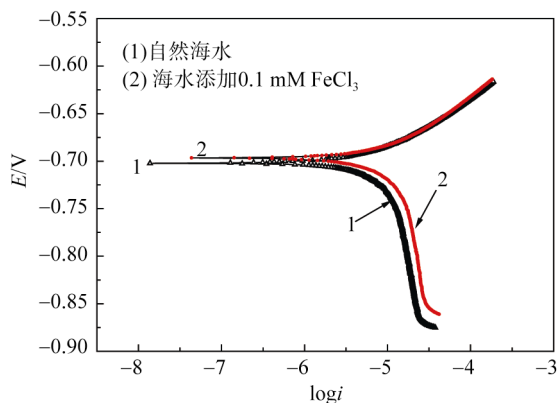


图 2 不同海水中测得的 3C 钢极化曲线

Fig.2 Polarization curves for 3C steel in natural seawater and seawater with 0.1 mM FeCl₃

表 2 不同含氧量调节的不同 ORP 海水中 3C 钢极化曲线分析结果

Tab.2 Analysis results of polarization curves for 3C steel in seawater at different ORP decided by different DO

含氧量 (mg/L)	ORP(mV)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	B_c (mV)
3.25	254	-0.762	5.9263	124
6.03	278	-0.731	8.8157	178
9.17	291	-0.704	12.97	623

含氧量增加导致氧化还原电位和 3C 钢腐蚀电位 E_{corr} 的正移。阳极曲线行为变化不大。阴极塔菲尔斜率 B_c 增大, 自腐蚀电流密度 i_{corr} 增大。碳钢的海水腐蚀受到阴极氧去极化控制, 因此, 当溶解氧的浓度增大时, 氧的极限扩散电流密度增大导致氧去极化腐蚀的速度的增加。因此, 在这种情况下, ORP 的正移将增大阴极反应速度, 即增加腐蚀速度。

2.2 近海污染海水中 ORP 对 3C 钢腐蚀行为的影响

但在近海污染海水中, 一些非溶解氧组分的氧化还原过程对 ORP 也具有显著的影响。为了模拟非氧组分氧化还原电对对于碳钢动电位极化曲线行为的影响, 实验中通过加入 FeCl_3 溶液强化 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的作用。图 2 是分别在自然海水和含有 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ FeCl_3 的海水, 两种体系下作出的 3C 钢动电位极化曲线。

从图 2 中可以看出, 含有 Fe^{3+} 的极化曲线较之自然海水体系的只是阴极行为发生变化, 在同等阴极极化电位下, 腐蚀电流增加。若将此曲线相对于自然海水曲线进行分解可以得到另外一支曲线, 这可以看作是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的行为。

由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的平衡电位比较高 (0.527 mV vs SCE), 在碳钢表面发生电极反应时必然发生还原反应:



因此, 对于整个的极化曲线 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 发生作用, 其影响主要表现在增加了一个阴极反应, 相应的阴极极化电流增加。

近海滞流污染区域海水或海底附近由于存在较高浓度的非氧氧化还原组分, 导致氧化还原电位与开放区域海水相比有很大的差别。为了考察非氧氧化还原组分导致不同氧化还原电位对碳钢腐蚀行为影响, 以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 为例, 在 FeCl_3 浓度分别为 3×10^{-4} , 6×10^{-4} , $9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的海水中测定了 3C 钢的动电位扫描极化曲线, 如图 3 所示。观察其极化曲线特征, 发现不同浓度 FeCl_3 海水中 3C 钢阳极曲线特征相似, 阴极曲线显著不同, 斜率发生较大变化。

不同 FeCl_3 浓度海水中 3C 钢腐蚀电位 E_{corr} 和阴极极限电流密度 i_L 分析结果列于图 4。结果显示, 随着 ORP 的正移, 腐蚀电位也随之正移; 阴极极限电流密度增加, 因而腐蚀速度加快。

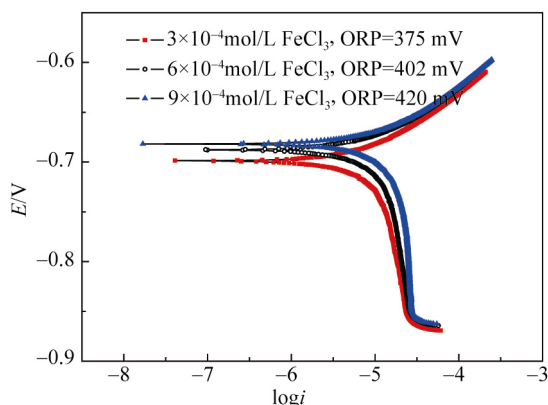


图3 不同浓度 FeCl_3 调节的不同 ORP 海水中测得的 3C 钢极化曲线

Fig.3 Polarization curves of 3C steel in seawater with different concentrations of FeCl_3

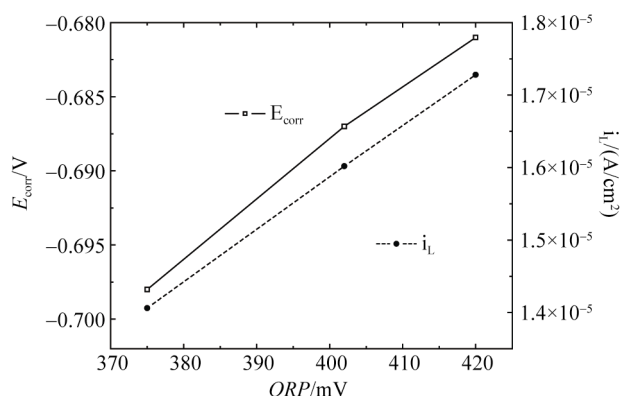


图4 腐蚀电位、阴极极限电流密度和 ORP 关系

Fig.4 Effect of ORP on corrosion potential and cathodic limit current density

2.3 海水 ORP 与碳钢腐蚀速度相关性探讨

氧化还原电位通常由惰性电极(如铂电极)在无外加电流的情况下测得的,实验中海水 ORP 的测量采用铂电极和 Ag/AgCl 参比电极。海水中铂电极测得的电位是一种混合电位,反映的是综合的海水体系的氧化能力。开放海水中的 ORP 主要是由溶解氧含量和 pH 控制,并受到温度的影响。海水 ORP 数值与溶解氧含量的对数和 pH 呈线性关系;温度对其的影响是间接的,源于温度改变海水中含氧量的变化^[7]。铂电极测得的海水 ORP 是一种混合电位,是由若干个氧化还原电对共同作用的结果,相应的海水中金属腐蚀过程是多电极反应共同作用结果,阳极过程主要为铁的阳极溶解,阴极过程则根据相应海水中所含组分不同涉及很多阴极反应,根据氧化还原电对种类和浓度差异对阴极过程贡献不一,但其参与钢铁海水腐蚀阴极反应和对铂电极电位影响

方向基本一致。

相应的,开放性海水中碳钢的腐蚀过程本质上属于钢铁发生的氧化反应,也主要受到海水含氧量、pH、温度等参数的影响。但是由于海水具有一定的缓冲作用,所以海水的 pH 相当稳定,一般在 7.6~8.3 之间波动,碳钢材料的腐蚀速度在整个海水 pH 变动范围内差别不大,可以认为开放性海水中 pH 对于碳钢腐蚀速度影响不大。在此基础上,开放性海水中碳钢腐蚀速度相关的水环境参量主要为海水含氧量和温度,这两个参量也恰为海水 ORP 的主要影响因素,而且随着海水含氧量的增加,海水 ORP 升高,同时 3C 钢腐蚀速度也增大;随着温度的增加,海水 ORP 和碳钢腐蚀速度同为先增大后减小的趋势^[8]。因此,在水质相对稳定的开放性大洋海水中,可以考虑海水氧化还原电位在碳钢腐蚀速度预测评估中的应用。

然而,近海污染海水水质千差万别,其他电对如 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$, S/HS^- 等含量不定,所以它们对碳钢腐蚀过程的影响也难以预知。如果获得确定区域污染海水中污染组分,可测试所涉及电化学反应以及评定这些组分对海水 ORP 影响,可获得近海污染海水 ORP 和碳钢腐蚀速度之间的相关性。

3 结论

海水的氧化还原电位反映了海水的综合氧化能力,也是影响腐蚀过程的海水状态参量之一,它通过与海水中金属腐蚀反应偶合而对腐蚀过程产生较大的影响。其中开放性海水中 O_2/OH^- 电对的作用占主导,特定条件下其他电对如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 也有一定的影响。随着海水 ORP 的增大,海水的氧化能力加强,腐蚀电流增大,腐蚀速度加快。水质相对稳定的开放性大洋海水中,可以考虑海水氧化还原电位在碳钢腐蚀速度预测评估中的应用。

参考文献:

- [1] 宋金明. 中国近海沉积物—海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997: 90-92.
- [2] Terry J McGenity, Benjamin D Folwell, Boyd A McKew and Gbemisola O Sanni. Marine crude-oil biodegradation: a central role for interspecies interactions[J]. Aquatic Biosystems, 2012, 8(1): 1-19.
- [3] Joseph Charpentier, Guy Martin, Herve achenx, Pierre Gilles. ORP Regulation and Activated sludge: 15years

- of experience[J]. Wat Sci Tech, 1998, 38(3): 197-208.
- [4] Cheng-Nan Chang, Ying-shih Ma, Chun-Wanlo. Application of oxidation-reduction potentials as a controllong parameter in waste activated sludge hydrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 90(3): 273-281.
- [5] Sebatien Saby, Malik Djafer, Guang-Hao Chen. Effect of low ORP in anoxic sludge zone on excess sludge production in oxic-settling-anoxic activated sludge process[J]. Water Research, 2003, 37(1): 11-20.
- [6] 郭锦宝. 化学海洋学[M]. 厦门: 厦门大学出版社. 1997: 156.
- [7] 唐晓, 王佳. 海水 ORP 的影响因素[J]. 装备环境工程, 2004, (1): 37-39.
- [8] 唐晓. 海洋环境中碳钢腐蚀速度软测量方法研究[D]. 中国科学院海洋研究所硕士学位论文, 青岛 2003: 30-32.

Effect of oxidation reduction potential of seawater on corrosion behavior of 3C steel

DING Hui

(Shengli Survey & Engineering Institute co. Ltd, Dongying 257026, China)

Received: Oct., 6, 2012

Keywords: Oxidation Reduction Potential, Oxidation Reduction Pair, Seawater Corrosion

Abstract: Effect of oxidation reduction potential (ORP) on corrosion electrochemical characterization of carbon steel in seawater was studied in this paper. Potentiodynamic polarization curve was used to investigate the relationship between ORP and corrosion behavior of carbon steel. Results show that ORP has obvious influence on corrosion behavior of carbon steel in seawater. Among the oxidation reduction pairs, the role of O_2/OH^- is governing and Fe^{3+}/Fe^{2+} also play a role. With the increase of ORP, the oxidation ability of seawater becomes stronger, and corrosion current of carbon steel in seawater increases, so does the corrosion rate. In an open ocean seawater which has stable water quality, the function of ORP on corrosion rate prediction and assessment of carbon could be considered.

(本文编辑: 康亦兼)