

# 羟基法处理船舶压载水对压载舱腐蚀的研究

陈 操<sup>1</sup>, 程 超<sup>1</sup>, 白敏冬<sup>1,2</sup>, 张芝涛<sup>1</sup>, 孟祥盈<sup>1</sup>

(1. 大连海事大学 环境工程研究所 辽宁 大连 116026; 2. 厦门大学 环境与生态学院 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 针对羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )法处理船舶压载水过程中可能对压载舱造成腐蚀情况进行研究。在最大羟基处理浓度 2.5 mg/L 条件下作用压载舱常用低碳钢、不锈钢及非金属材料 检测处理前后压舱水对压载舱材料的腐蚀影响。结果表明羟基法处理压载水系统在高效杀灭外来有害生物的过程中,对压载舱金属与非金属并不具有明显的腐蚀增强,这一结果满足 IMO 的技术要求。羟基法在快速处理船舶压载水的同时对于压载舱壁金属腐蚀而言是安全的。该研究结果对日后压载舱的防腐设计以及压载水处理装置在船舶上的推广应用具有重要的意义。

**关键词:** 压载水处理; 羟基自由基; 腐蚀速率

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2015)04-0582-05

DOI:10.13634/j.cnki.mes.2015.04.019

## Study on the corrosion effect of ballast tank caused by ballast water treatment of hydroxyl radical

CHEN Cao<sup>1</sup>, CHENG Chao<sup>1</sup>, BAI Min-dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhi-tao<sup>1</sup>, MENG Xiang-ying<sup>1</sup>

(1. Institute of Marine Engineering, Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The thesis presents the study of the situation that hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) may cause the corrosion of ballast tank material in the process of ballast water treatment. Under the highest using concentration of hydroxyl radical, the materials, such as low-carbon steel, stainless steel, and Non-metallic, are commonly used in the ballast tank to evaluate the corrosion influence that ballast water makes on the materials of ballast tank in the pre-and post-treatment testing. The result showed that the corrosion effect of the hydroxyl radical on the metal and non-metal materials does not increase obviously when used in the system of ballast water treatment to effectively kill the exotic pests, which meets the requirements of IMO. It is safe for ballast tank wall metal to utilize the hydroxyl radical in the ballast water treatment. The study result holds a great significance for the anti-corrosion design of the ballast tank and the popularization as well as the application of this ballast water treatment system on board.

**Key words:** ballast water treatment; hydroxyl radical; corrosion rate

船舶压载水微生物入侵性传播对各国港口水域的生态平衡和居民健康造成了严重的影响,其已成为海洋环境四大危害之一,引起了世界范围性的关注<sup>[1]</sup>。2004 年国际海事组织( IMO) 通过了《国际船舶压载水和沉积物管理与控制公约》,

制定了严格的压载水排放标准<sup>[2]</sup>。以避免海洋中有害病原体 and 海洋生物对环境的入侵危害<sup>[3-5]</sup>。如何安全有效的处理船舶压载水是当前海洋环境研究中的热点和难点之一<sup>[5]</sup>。

迄今为止,全世界船舶压载水的处理方法已

收稿日期: 2014-06-05, 修订日期: 2014-10-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划( 2012AA062609); 国家杰出青年科学基金资助项目( 61025001)

作者简介: 陈 操( 1984-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要从事船舶压载水处理与海洋外来生物入侵防护, E-mail: chen2012edu@163.com

通讯作者: 白敏冬, E-mail: mindong-bai@163.com

达40种,主要包括机械法、物理法、化学法等几大类<sup>[6-9]</sup>。其中利用羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )处理船舶压载水是一种快速而又高效的处理技术, $\cdot\text{OH}$ 通过其高效的氧化能力和广谱的结合能力,能够快速杀灭压载水中的有害病原体、细菌及藻类<sup>[10-11]</sup>。然而 $\cdot\text{OH}$ 法在处理压载水的过程中,会伴随有大量活性物质注入到压载舱中,这些活性物质都具有一定的氧化能力,从热力学的角度分析,活性离子的注入会对压载舱的金属产生腐蚀影响,因此本文针对 $\cdot\text{OH}$ 法处理船舶压载水过程中可能对压载舱造成腐蚀情况进行研究。检测处理前后压载水对压载舱材料的腐蚀影响。为该方法进一步的实船应用提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料及分析方法

实验材料采用目前船舶压载舱通用材料低碳钢 Q235、Q345 以及管路材料不锈钢 316 和聚四氟乙烯 (PTFE)。试样尺寸为圆形 38 mm × 3 mm。所有试样经 SiC 砂纸湿磨,去离子水洗涤,丙酮去油,超声波清洗,空气干燥,置于干燥器中备用。腐蚀组介质为 $\cdot\text{OH}$ 处理后的海水,对照组为过滤后的天然海水。为减小其他物质对腐蚀介质的干扰,本实验中介质海水由大连市长海县海域获取。

本实验中 $\cdot\text{OH}$ 含量由TRO(总氧化剂)浓度进行标定,TRO浓度的测定采用DPD分光光度法,由722型紫外分光光度计完成<sup>[12-13]</sup>。系统最大TRO使用浓度为2.5 mg/L。对有可能对腐蚀产生影响的水质因素进行了测定,包括温度、pH、盐度、电导率、溶解氧,其参数的测定由YSI多功能水质分析仪完成<sup>[14]</sup>。

### 1.2 缝隙腐蚀

根据ASTM G78-01标准,采用316不锈钢圆形试样,尺寸38 mm × 3 mm,缝隙宽度1 mm,深度0.5 mm,有机玻璃板压紧,聚四氟乙烯螺栓紧固。使用精度为0.0001 g天平称量样品的原始重量,静态恒温(25 ± 2℃)浸泡,测试时间30 d。30 d后对样品外观形貌、失重、局部腐蚀位置、腐蚀深度(最大腐蚀深度)进行记录,对连续腐蚀区域则记录最深渗透位置、腐蚀面积。

### 1.3 动电位极化曲线

根据ASTM G61-86标准,试样材质为不锈钢316,暴露面积 $S = 1 \text{ cm}^2$ 。测试系统辅助电极-高

纯铂片( $S = 2 \text{ cm}^2$ ),参比电极-饱和甘汞电极(SCE)。测试前需在(25 ± 1℃)腐蚀介质浸泡样品1 h,记录浸泡50 min后记录铂电位,开始测试极化曲线前记录开路电位即腐蚀电位。

### 1.4 浸泡腐蚀测试

依据ASTM G31-72标准,选取不锈钢316、低碳钢Q235和Q345作为测试材质,样品尺寸为圆形38 mm × 3 mm,中孔 $\Phi 8 \text{ mm}$ 。样品用尼龙线悬挂,自由浸泡在测试溶液中,需保证每个样品间不相互接触,试样与容器间无直接或间接接触。腐蚀组样品根据羟基溶液中活性物质衰减特性,需每天更换腐蚀介质。对照组样品,视腐蚀情况更换溶液。静态恒温(40 ± 2℃)浸泡,最小溶液体积与试样面积比为0.2 mL/mm<sup>2</sup>。测试时间30 d。30 d后对试样观察和记录表面形貌,包括产物位置、产物类型。按照ASTM G1尽可能全部去除腐蚀产物并最低限度去除金属。

## 2 结果与讨论

### 2.1 羟基处理后的压载水中TRO的衰减

经研究发现,海水中TRO的衰减较为迅速,这是由于海水的化学成分较为复杂,羟基注入海水后与水体中的有机物发生非选择性氧化反应,大量消耗。除此之外,水体中还原性离子和有机杂质的存在同样影响TRO的存在时间。如图1所示,经羟基系统处理后的海水中,TRO的浓度随时间增加不断降低,在24 h时衰减至0.85 mg/L。羟基杀灭压载水中有害微生物实验显示,TRO有效致死剂量范围为0.5 ~ 2.5 mg/L。因此为确保材料腐蚀环境处于系统合理应用范围,处理组每24 h更换一次腐蚀介质。

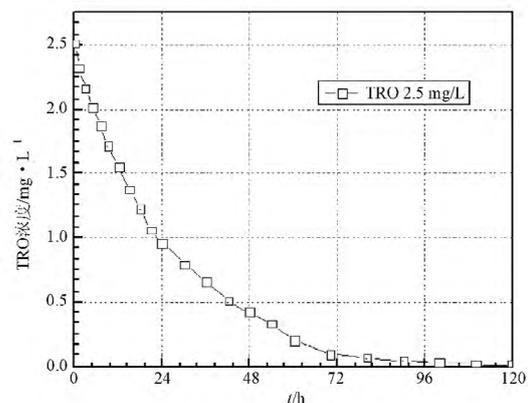


图1 TRO 随时间衰减曲线

Fig. 1 TRO decay over a period of 120 h

## 2.2 腐蚀因子羟基处理前后变化

羟基处理前后海水中部分腐蚀因子的变化如表1所示。表1结果表明,在羟基处理前后TRO浓度升高的同时,大部分腐蚀因子如:温度、盐度、pH、电导率与天然海水相比并未发生变化,仅DO

和氧化还原电位增幅较为明显。由此推断,处理后腐蚀介质中压载舱材料的腐蚀变化情况不仅受稍高的化学物质影响,还和腐蚀介质中溶解氧变化相关。

表1 羟基处理前后海水中部分腐蚀因子变化情况

Tab.1 The corrosion factors change of Treated by  $\cdot OH$

| 腐蚀介质 | TRO/ $mg \cdot L^{-1}$ | T/ $^{\circ}C$ | 盐度    | pH   | 电导率/ $ms \cdot cm^{-1}$ | DO/ $mg \cdot L^{-1}$ | 氧化还原电位/ $eV$ |
|------|------------------------|----------------|-------|------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| 天然海水 | -                      | 23.42          | 28.41 | 8.02 | 44.02                   | 5.73                  | 114.8        |
| 处理海水 | 2.5                    | 23.43          | 28.42 | 8.01 | 44.01                   | 6.53                  | 389.4        |

## 2.3 缝隙腐蚀结果

依照IMO G-8要求,暴露在活性物质以及有关的化学物质或消毒副产物中的材料,应进行抗局部腐蚀试验,并以此作为腐蚀影响短期的评价。船舶压载舱的腐蚀环境较为复杂和恶劣,尤以局部腐蚀和焊缝腐蚀最为严重<sup>[15]</sup>,而压载水 $\cdot OH$ 的处理可能会在一段时间内使压载舱金属处于一

种新的、更加苛刻的腐蚀环境中。因此我们需研究压载舱金属缝隙腐蚀在这一新的腐蚀体系中的腐蚀影响。表2显示,从外观、失重、点蚀等方面进行检测,对比羟基处理前后的腐蚀介质对缝隙腐蚀的影响,结果表明处理后羟基海水并不会加剧不锈钢316缝隙腐蚀程度。

表2 不锈钢316在腐蚀介质中缝隙腐蚀结果

Tab.2 Crevice corrosion result of 316 stainless steel

| 腐蚀介质 | 腐蚀温度/ $^{\circ}C$ | 腐蚀时间/d | 外观    | 腐蚀类型 | 失重/g   | 点蚀      |
|------|-------------------|--------|-------|------|--------|---------|
| 天然海水 | 40                | 30     | 极轻微腐蚀 | 局部腐蚀 | 0.0002 | 未发现可见点蚀 |
| 处理海水 | 40                | 30     | 极轻微腐蚀 | 局部腐蚀 | 0.0003 | 未发现可见点蚀 |

## 2.4 循环动电位极化测试

金属在海水中的腐蚀电位与金属的材质、环境条件、腐蚀状态等有关,通过表3可以看出羟基处理后的海水较天然海水中腐蚀电位有较为明显的升高,这是由于处理后的海水中的活性物质和溶解氧加速了不锈钢的钝化,引起其腐蚀电位升高<sup>[16]</sup>。腐蚀介质中的活性物质的存在会使腐蚀介质的氧化还原电位增高,从化学热力学的角度分析,其结果必然会导致样品表面腐蚀速率和腐

蚀电流的增大<sup>[17]</sup>。而腐蚀介质中的溶解氧含量增加也会加大腐蚀电流密度,由于在海水中金属的腐蚀主要是阴极氧去极化的过程,在恒温海水介质中随着溶解氧浓度的增加,氧扩散到达阴极的数量及氧去极化速度也随之增加,其结果导致腐蚀速度的增大,耐蚀性减弱<sup>[18]</sup>。而钝化电位的降低也正是由于处理后海水介质中活性物质的增高,从而引起钝化膜活化加快所导致。钝化电位对压载舱安装阳极保护装置具有参考意义<sup>[19]</sup>。

表3 不锈钢316在腐蚀介质中循环动电位极化测试

Tab.3 Cyclic potentiodynamic polarization tests for 316 stainless steel

| 腐蚀介质 | 腐蚀温度/ $^{\circ}C$ | 腐蚀电位 $E_{corr}$ / mV | 电流密度 $I_p$ / $\mu A \cdot cm^{-2}$ | 钝化电位 $E_{pit}$ / mV |
|------|-------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------|
| 天然海水 | 25                | -243                 | 0.78                               | 393                 |
| 处理海水 | 25                | -233                 | 0.85                               | 386                 |

## 2.5 浸泡腐蚀

浸泡腐蚀实验结果显示,经30d浸泡,几种不同材质的浸泡材料均未发生局部腐蚀,都为均匀腐蚀。

金属在海水中的腐蚀率计算依据如下公式:

$$\text{Corrosion rate (mma)} = (K \times W) / A \times T \times D$$

式中:  $K$  为腐蚀常数  $3.45 \times 10^6$ ;  $W$  为失重(g);  $A$  为腐蚀面积( $cm^2$ );  $T$  为暴露时间(h);  $D$  为材料密度  $g/cm^3$ 。

表4中数据为30d浸泡实验后,低碳钢Q235、Q345、不锈钢316L以及PTFE等材质腐蚀速率的检测结果。

如表所示,在浸泡 30 d 后,羟基处理前后海水介质中低碳钢样品 Q235 和 Q345 发生了一定程度上的腐蚀,其中原始海水中腐蚀速率分别为 171.2 mma 和 175.6 mma,羟基处理后海水中腐蚀速率为 178 mma 和 183.2 mma,这说明海水介质对低碳钢具有一定程度的腐蚀影响。在船舶航运过程中,压载舱裸露的碳钢船体会被压载的海水所腐蚀,因此需做好舱体的涂层防护。而从另一个角度分析,羟基处理后的海水介质对低碳钢的腐蚀效果要略高于天然海水,正如之前检测到的结果,羟基处理前后腐蚀介质中溶解氧和氧化还原电位明显升高。正是由于羟基的注入,处理后海水中的活性物质和溶解氧含量升高,从而加速了浸泡在介质中的金属的腐蚀。对比处理前后样品腐蚀差异率,Q235 和 Q345 在处理前后腐蚀差异率分别为 3.9% 和 4.3%,计算处理前后样品

间显著差异性 P 值均大于 0.05。这一结果说明,羟基的注入会在一定程度上影响低碳钢样品腐蚀速率,但单从影响程度上看其增幅在合理的变化范围内,并不会对腐蚀的金属样品产生非常显著的影响。不锈钢检测结果则显示,羟基海水和原始海水对不锈钢仅有微量腐蚀效果(0.04 mma)。而对于 PTFE 两种腐蚀海水则没有产生腐蚀。以上结果说明,含有羟基海水对不锈钢的腐蚀程度要远小于对碳钢的腐蚀,而对 PTFE 材质,无论羟基处理后海水还是原始海水都不能对其产生腐蚀影响。

图 2 为在 2.5 mg/L TRO 浓度下,试样 Q235 和 Q345 腐蚀速度随腐蚀时间的变化情况,由图中趋势不难发现,样品的腐蚀速率随着腐蚀时间的推移而逐渐降低,并随时间的变化逐渐趋于稳定。这与其它文章中报道的结果相一致<sup>[20]</sup>。

表 4 金属和非金属材料浸泡腐蚀结果

Tab. 4 Immersed corrosion results of metal and nonmetal materials

| 腐蚀材质  | 腐蚀温度/℃ | 腐蚀时间/d | 腐蚀速率/mma |       | 差异率/(%) |
|-------|--------|--------|----------|-------|---------|
|       |        |        | 天然海水     | 处理海水  |         |
| Q235  | 40     | 30     | 171.2    | 175.6 | 3.9     |
| Q345  | 40     | 30     | 178      | 183.2 | 4.3     |
| 316SS | 40     | 30     | 0.04     | 0.04  | ---     |
| PTFE  | 40     | 30     | 未腐蚀      | 未腐蚀   | ---     |

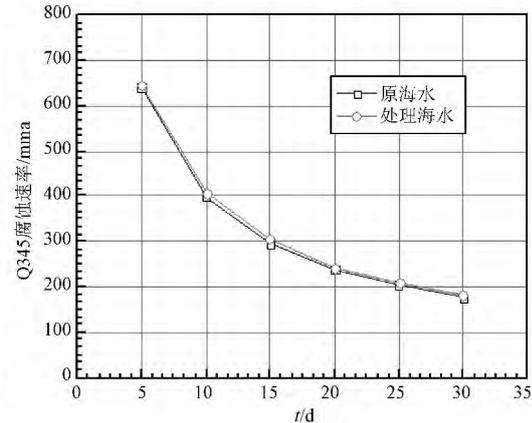
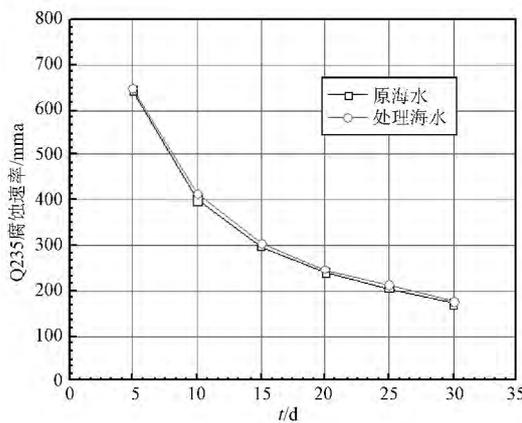


图 2 Q235 和 Q345 样腐蚀速率随腐蚀时间的变化

Fig. 2 The corrosion rate with the change of corrosion time

一般来说,碳钢在海水中浸泡第一年的平均腐蚀速率比稳定腐蚀速率大。由于本次实验周期为 30 d,因此需按第一年计算腐蚀。通过对腐蚀速率的评估,结果显示在最大的羟基处理浓度下,浸泡 30 d 后,Q235 和 Q345 样品腐蚀速率趋于稳定,最终腐蚀速率降为 178 mma 和 183.2 mma,这一腐蚀速率与碳钢在天然海水中暴露的稳定腐蚀

速率范围(大致在 0.05 ~ 0.13 mm 即 80 ~ 208 mma)相比较,在合理范围内。这一结果说明羟基处理后的海水介质并不会过大的加速腐蚀效果。同时对比 Q235 和 Q345 样品在羟基海水和天然海水中不同时间阶段腐蚀速率变化情况,发现 Q235 和 Q345 经羟基系统处理后的海水浸泡后,其腐蚀速率并没有显著增加。

通过以上的实验证明,在最大处理浓度 2.5 mg/L 条件下,经过羟基自由基处理系统处理后的压载水并不会大幅度的加速金属材料的腐蚀效果。从而能够确保本系统在未来实船阶段应用的可行性。

### 3 结 论

(1) 羟基法处理船舶压载水,处理前后海水介质中大部分腐蚀因子并未发生改变,仅 DO 和氧化还原电位两项指标增幅较为明显。推论压载舱材料的腐蚀变化情况与处理后海水中的溶解氧含量升高相关。

(2) 压载水的羟基法处理技术由于含有活性离子,因此会在一定程度上影响压载舱金属的腐蚀速率,但从整体实验结果来看,在最高处理浓度 2.5 mg/L 条件下,羟基的注入并不会大幅度的加快金属的腐蚀。

(3) 实验证明,压载水的羟基法处理技术对不锈钢和 PTFE 材质的影响远小于碳钢,甚至无腐蚀影响。因此在处理设备的关键部位建议使用性能更好的不锈钢或 PTFE 作为防护材料,或抗腐蚀性能更好的不锈钢 SUS316。

### 参考文献:

- [1] 全球压载水管理项目中国国家项目实施小组. 全球更换压载水管理项目[J]. 交通环保, 2001, 22(1): 1-4.
- [2] 黄加亮, 李品芳. IMO 国际船舶压载水和沉积物控制与管理公约介绍[J]. 航海技术, 2006, 1(1): 46-49.
- [3] HEGER T, TREPL L. Predicting biological invasions[J]. Biological Invasions, 2003, 5(4): 313-321.
- [4] JOACHIMSTHAL E L, IVANOV V, TAY J H, et al. Flow cytometry and conventional enumeration of microorganisms in ships' ballast water and marine samples[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(3): 308-313.
- [5] OCCHIPINTI-AMBROGI A, SAVINI D. Biological invasions as a component of global change in stressed marine ecosystems[J]. Marine Pollution Bulletin, 2003, 46(5): 542-551.
- [6] TSOLAKI E, DIAMADOPOULOS E. Technologies for ballast wa-

- ter treatment: a review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(1): 19-32.
- [7] MATOUSEK R C, HILL D W, HERWIG R P, et al. Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water[J]. Journal of Ship Production, 2006, 22(3): 160-171.
- [8] HERWIG R P, CORDELL J R, PERRINS J C, et al. Ozone treatment of ballast water on the oil tanker S/T Tonsina: chemistry, biology and toxicity[J]. Marine Ecology Progress Series, 2006, 324: 37-55.
- [9] WRIGHT D A, DAWSON R, ORANO-DAWSON C E, et al. A test of the efficacy of a ballast water treatment system aboard the vessel Coral princess[J]. Marine Technology, 2007, 44(1): 57-67.
- [10] BAI X Y, ZHANG Z T, BAI M D, et al. Killing of invasive species of ship's ballast water in 20t/h system using hydroxyl radicals[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(1): 41-54.
- [11] BAI M D, ZHANG Z T, ZHANG N H, et al. Treatment of 250 t/h ballast water in oceanic ships using  $\cdot\text{OH}$  radicals based on strong electric-field discharge[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012, 32(4): 693-702.
- [12] WRIGHT D A, GENSEMER R W, et al. Shipboard trials of an ozone-based ballast water treatment system[J]. Marine pollution bulletin, 2010, 60(9): 1571-1583.
- [13] PERRINS J C, COOPER W J, VAN LEEUWEN J, et al. Ozonation of seawater from different locations: formation and decay of total residual oxidant—implications for ballast water treatment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(9): 1023-1033.
- [14] GB11898-1989, 水质词汇与分析方法[S].
- [15] 曾晓燕. 船舶压载舱的牺牲阳极保护[J]. 上海船舶运输科学研究所学报, 2007, 30(1): 51-56.
- [16] 黄桂桥. 金属在海水中的腐蚀电位研究[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(1): 8-11.
- [17] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [18] 傅晓蕾, 马力, 闫永贵, 等. 溶解氧浓度对船体钢在海水中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(12): 942-945.
- [19] 王立新. 利用阳极保护技术控制腐蚀[J]. 山西化工, 1999, 19(4): 62-64.
- [20] 黄桂桥. 碳钢在我国不同海域的海水腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 81-85.