

湛江临海区域氯离子沉降速率对比研究

张波¹, 徐敏¹, 陈云霞¹, 罗朝旺¹, 窦智超¹, 樊常林¹,
马凯军², 邓培昌³

(1.国家管网集团东部原油储运有限公司湛江输油处, 广东 湛江 524043; 2.国家管网集团东部原油储运有限公司科技研发中心, 江苏 徐州 221008; 3.广东海洋大学 化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

摘要: **目的** 研究热带海洋大气环境中 SV_{Cl^-} 的影响因素及变化规律。**方法** 在湛江市临海陆地区域, 通过湿烛法采集 SV_{Cl^-} 样品, 利用 Cl^- 选择电极分析样品 Cl^- 含量, 获得 SV_{Cl^-} 。分析热带海洋大气环境 SV_{Cl^-} 与地理位置、温度、湿度等环境因素的相关性。**结果** 地理位置对 SV_{Cl^-} 影响显著, 在风大、浪高海区的临海区域, SV_{Cl^-} 是风小、浪平的湾内临海区域的 1~7 倍。随距海距离的增加, SV_{Cl^-} 逐渐下降, 距海距离 50 m 处的 SV_{Cl^-} 是距海距离 200 m 处的 7 倍左右。温湿度对 SV_{Cl^-} 影响显著, 在低温干燥的冬季, 温度升高, SV_{Cl^-} 增加; 湿度升高, SV_{Cl^-} 降低。在温度逐渐升高、湿度逐渐增大的春季, 在距海距离 150 m 内, SV_{Cl^-} 的变化幅度较小, 且与温度、湿度变化的相关性不大; 在距海距离 200 m 处, SV_{Cl^-} 随温度升高、湿度增大而增大。**结论** 相距较近但处于不同临海位置区域的氯离子沉降速率有可能相差较大, 氯离子沉降速率受临近海区海况条件, 盛行风向等因素影响。

关键词: 氯离子; 沉降速率; 热带海洋大气环境; 腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2021)01-0129-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.01.019

Comparative Study of Cl^- Sedimentation Rates in Coastal Areas of Zhanjiang

ZHANG Bo¹, XU Min¹, CHEN Yun-xia¹, LUO Chao-wang¹, DOU Zhi-chao¹,
FAN Chang-lin¹, MA Kai-jun², DENG Pei-chang³

(1. Zhanjiang Oil Transportation Department, Eastern Crude Oil Storage and Transportation Co., Ltd., National Petroleum and Natural Gas Pipe Network Group Co., Ltd., Zhanjiang 524043, China; 2. Technical R&D Center, Eastern Crude Oil Storage and Transportation Co., Ltd., National Petroleum and Natural Gas Pipe Network Group Co., Ltd., Xuzhou 221008, China;
3. College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

ABSTRACT: To study the influencing factors and change rule of SV_{Cl^-} in tropical marine environment. SV_{Cl^-} samples are collected by the wet candle method in the coastal areas of Zhanjiang. SV_{Cl^-} is gained from Cl^- content by ion-selective electrode analysis. The correlation is analyzed between SV_{Cl^-} in tropical marine environment and the environmental factors (such as geographical location, temperature, and humidity). Geographical location has obvious influence on SV_{Cl^-} . SV_{Cl^-} of the coastal areas with wind and waves is about 1~7 times that of the coastal areas without wind and waves, and SV_{Cl^-} decreases with the increas-

收稿日期: 2020-09-28; 修订日期: 2020-10-30

Received: 2020-09-28; Revised: 2020-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51801033); 中国石化管道储运有限公司技术服务项目(36150038-19-ZC0609-0017)

Fund: Natural Science Foundation of China (51801033) and Technical Service Project of Sinopec Pipeline Storage and Transportation Co., LTD (36150038-19-ZC0609-0017)

作者简介: 张波(1978—), 男, 工程师, 主要研究方向为油气储运安全。

Biography: ZHANG Bo (1978—), Male, Engineer, Research focus: safe transportation of oil and gas.

ing distance from the coastline (SV_{Cl^-} of the location 50 m away from the coastline is 7 times that of the location 200 m away from the coastline. Temperature and humidity have obvious influence on SV_{Cl^-} , too: SV_{Cl^-} increases with the increasing temperature and the decreasing humidity in cold and dry winter; in spring when temperature and humidity increase, within 150 m away from the coastline, the correlation is not significantly between SV_{Cl^-} and temperature and humidity, and SV_{Cl^-} changes little, but SV_{Cl^-} increases with the increasing temperature and humidity within 200 m away from the coastline. SV_{Cl^-} s of the locations that are close to each other and face different sea areas could be quite different. SV_{Cl^-} s sedimentation rates are affected by the adjacent sea state and the direction of the prevailing winds.

KEY WORDS: chloride ion; sedimentation rates; tropical marine environment; corrosion

在湿度较大的海洋大气中, 金属表面会形成液膜^[1-3], 盐微粒和部分气体溶解在液膜中, 使之成为电导率较高的电解质溶液, 由此满足了金属电化学腐蚀条件中电解质条件^[4-5]。非耐蚀金属表面存在非均匀性, 在金属表面存在电解质液膜的条件下会发生电化学腐蚀^[6-7]。电化学腐蚀是海洋大气环境中金属腐蚀的主要形式^[8-9], 研究影响电化学腐蚀的因素对金属腐蚀行为与防护技术研究具有重要意义。 Cl^- 不但可以增加金属表面液膜的电导率, 还可以促进金属表面钝化膜的破裂^[10-12], 因此, 氯化物沉降速率是 ISO 9223^[13]标准环境因素法对大气腐蚀环境严酷度分级的一个重要指标。从事自然大气环境中金属腐蚀研究与防护工作, 大气氯离子沉降速率 (SV_{Cl^-}) 是重要的环境因素数据。

大气 SV_{Cl^-} 的测定标准方法有两种: 挂片法和湿烛法^[14]。挂片法是通过木框夹持两层纱布, 悬挂一定时间后, 取下纱布、测定氯离子含量, 计算 SV_{Cl^-} 。湿烛法是通过裹在直径 25 mm 的聚乙烯棒上的两层纱布作为氯化物捕获部分, 纱布尾端浸在甘油水溶液中, 使纱布长期保持湿润, 环境暴露一定时间后, 测定甘油水溶液和纱布中的氯离子含量, 根据暴露时间、捕获部分面积和氯离子总量计算 SV_{Cl^-} 。挂片法测 SV_{Cl^-} 受空气相对湿度、纱布的悬挂方向的影响, 纱布还有饱和的风险。与挂片法相比, 湿烛法纱布长期保持湿润没有饱和风险, 湿烛呈圆柱形, 没有方向性, 湿烛法样品采集过程与自然环境中金属表面颗粒沉积过程相似^[15-17]。

文中利用湿烛法测量了广东省湛江市东海岛临海区域和石化码头临海区域的大气 SV_{Cl^-} , 分析了地理位置、距海距离、气象环境等因素对大气 SV_{Cl^-} 的影响。

1 实验

1.1 采集方法

按 GB/T 19292.3—2003 规定的湿烛法进行。

1.1.1 采集装置

1) 湿烛。湿烛由玻璃瓶、烛芯、橡胶塞、溶液

等四部分组成。烛芯包含直径为 2.5 cm 的聚乙烯棒, 聚乙烯棒外包装的脱脂棉纱布。烛芯暴露长度为 12 cm, 暴露面积约 100 cm²。橡胶塞中心打孔, 临中心孔挖凹槽, 凹槽中打两个小孔, 凹槽用于盛接烛芯上流下的液体, 小孔作为纱布自由端通路。玻璃瓶装装体积分数为 20%, 且含有少量辛酸的甘油水溶液。

2) 暴露架。暴露架满足以下几点要求: 顶棚是边长为 50 cm 的正方形 PVC 板 (惰性, 并且透明); 烛芯的顶部到顶棚的距离约为 20 cm; 瓶与地面的距离约为 100 cm。

1.1.2 氯离子沉降速率样品采集步骤

按下列步骤准备并安装湿烛: 调整烛芯的暴露部分的长度 (12 cm); 用蒸馏水冲洗纱布的自由端和玻璃瓶; 向玻璃瓶中注入 200 mL 含少量辛酸的丙三醇水溶液; 安装烛芯, 把湿烛安放在暴露架上。

氯离子沉降速率样品取样步骤: 用至少 200 mL 蒸馏水从上向下仔细冲洗烛芯, 冲洗液经橡胶塞上的凹槽和小孔导入玻璃瓶中; 拆下橡胶塞和烛芯, 用蒸馏水冲洗纱布的自由端, 并把洗涤液收集于玻璃瓶中; 把玻璃瓶中溶液转移到取样瓶中, 用蒸馏水冲洗玻璃瓶两遍, 并把洗涤液收集于取样瓶中。

1.2 氯离子含量分析方法

本研究中利用氯离子选择电极法分析样品溶液中的氯离子含量^[18]。

1.2.1 试剂与设备

氯离子选择电极 (雷磁, PCL-1-01 型), 硫酸亚汞参比电极 (雷磁, C(K₂SO₄)-1 型) 和数字酸度计 (雷磁, PHS-25B 型)。甘油 (国药、AR)、NaCl (国药、GR)、去离子水。

1.2.2 氯离子标准溶液配制

准确称取经 110 °C 干燥 2 h 的 NaCl 1.461 g, 用 20% (体积分数) 的甘油水溶液溶解, 并定容至 250 mL, 得到 C_{Cl^-} 为 0.1 mol/L 的标准溶液。利用 20% 的甘油水溶液逐级稀释, 获得 C_{Cl^-} 分别为 0.01、0.001、0.0001、0.000 01 mol/L 的氯离子标准溶液。

1.2.3 氯离子浓度测试标准曲线绘制

测量不同氯离子标准溶液的氯离子选择电极电

位, 绘制的标准曲线如图 1 所示。经拟合, 获得氯离子浓度标准曲线方程。

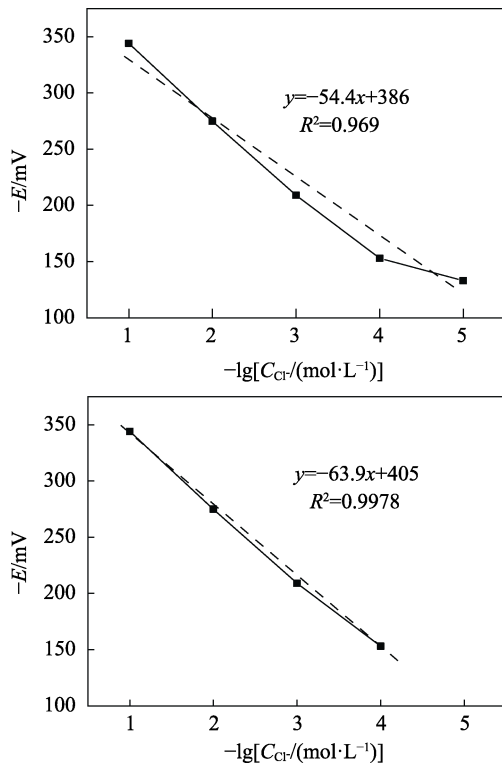


图 1 氯离子浓度标准曲线
Fig. 1 Standard curve of C_{Cl^-} concentration

氯离子浓度标准曲线方程:
 $-E = 54.4 \lg C_{Cl^-} + 386 \quad R^2 = 0.969$ (1)

适用氯离子浓度范围 [0.00001 mol/L, 0.1 mol/L]
 $-E = 63.9 \lg C_{Cl^-} + 405 \quad R^2 = 0.9978$ (2)

适用氯离子浓度范围 [0.0001 mol/L, 0.1 mol/L]

在实际应用中, 根据氯离子的浓度范围选用合适的标准曲线计算氯离子的浓度。

1.3 氯离子沉降速率计算方法

氯离子的沉降速率方程为:

$$SV_{Cl^-} = \frac{35\ 500 \times C_{Cl^-} \times V}{A \times t} \quad (3)$$

式中: SV_{Cl^-} 为氯离子的沉降速率, $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;
 C_{Cl^-} 为氯离子的沉降速率样品氯离子浓度, mol/L ; V 为氯离子的沉降速率样品的体积, L ; A 为纱布暴露的面积, m^2 ; t 为暴晒时间, d 。

2 结果与讨论

样品采集场 A1 (图 2) 位于广东省湛江市东海岛龙海天风景区, 在距海水最高潮岸线水平距离为 50、100、150、200 m 处设置采样点。样品采集场 A2 位于广东省湛江市临港工业园, 在距海水最高潮岸线水平距离为 50、100、150、200、250 m 处设置采样点。



图 2 样品采集场位置
Fig. 2 Location of samples

2.1 位置与氯离子沉降速率的关系

以 1 月份采集的样品分析数据, 分析位置对 SV_{Cl^-} 的影响。如图 3 所示, 在 A1、A2 两个采集场, SV_{Cl^-} 皆随距海距离的增加逐渐下降。由于 A2 采集场设置于一个临海厂区内, 在距海 20 m 处建有 2.5 m 高围墙, 因此 A2 采集场中距海 50 m 处的 SV_{Cl^-} 低于 100 m 处。A1 和 A2 两个采集场的 SV_{Cl^-} 相差较大, 在 A1 采集场距海距离 50 m 处, SV_{Cl^-} 达到 $247.8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而 A2 采集场距海距离 50 m 处, SV_{Cl^-} 只有 $35.08 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。随距海距离的增加, A1 和 A2 采集场间 SV_{Cl^-} 差逐渐减小。浪的破碎是盐分由海水进入大气纵向运移的动力, 风是大气中盐粒水平方向输运的动力^[19]。A1 采集场面对的海域广阔、风大、浪高, 而 A2 采集场面对的湛江湾内区域, 受外围岛屿的阻滞, 风小, 浪的破碎程度小, 因此, A2 采集场 SV_{Cl^-} 较小。随采样点距海距离的增加, SV_{Cl^-} 逐渐下降, 采集场临近海域的浪越高、风速越大、风向偏离采样点方向越小, SV_{Cl^-} 越大。

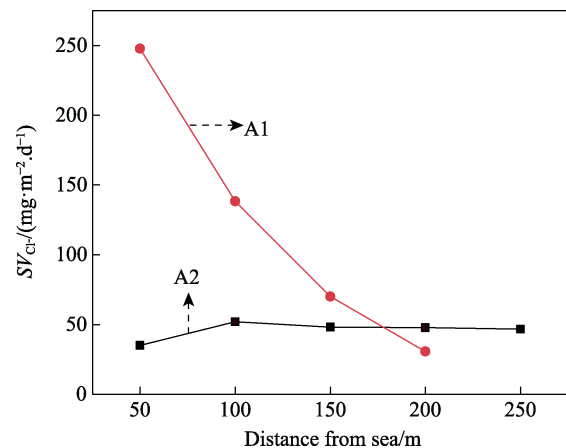


图 3 距海距离与氯离子沉降速率的关系
Fig. 3 Correlation between SV_{Cl^-} sedimentation rate and distance from the coastline

2.2 季节与氯离子沉降速率关系

本研究组进行了取样频率为2次/月,持续半年的连续监测。对距海距离100m处 SV_{Cl^-} 进行分析(如图4所示)可见,在A1采集场处,冬季(11月、12月、1月)的 SV_{Cl^-} 明显比春季(2月、3月、4月)大。在A2采集场处,冬春两季的 SV_{Cl^-} 的相差不明显。A1采集场位于广东省湛江市东海岛龙海天景区内,采集场周围生产活动较少, SV_{Cl^-} 主要受自然环境影响。湛江市冬季降水较少,空气干燥,东南向风较大,因此,冬季 SV_{Cl^-} 较大;春季空气湿度增大,风较小, SV_{Cl^-} 较小。A2采集场位于广东省湛江市临港工业园内,生产活动较多, SV_{Cl^-} 受自然环境和工业大气环境共同影响,冬春季节 SV_{Cl^-} 相差不大。

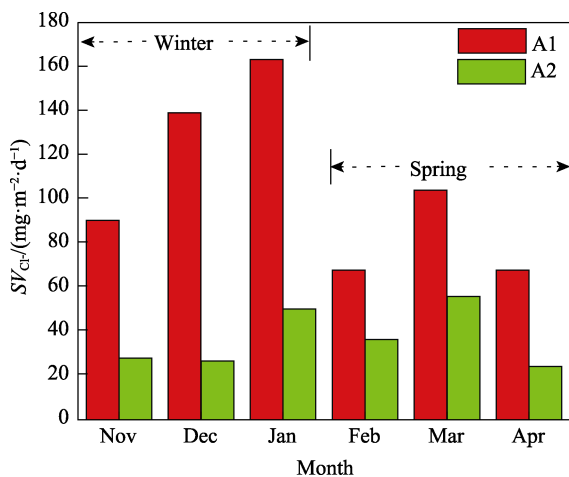


图4 氯离子沉降速率半年变化趋势

Fig. 4 Change trend of SV_{Cl^-} sedimentation rates in six months.

2.3 环境因素对氯离子沉降速率的影响

12月中旬至2月中旬,湛江的天气特点为低温、干燥、气温震荡变化且变化幅度大。A1采集场距海距离100m采样点 SV_{Cl^-} 与环境因素对比如图5所示,在12月中旬至2月中旬时间段内, SV_{Cl^-} 与大气温度变化呈正相关,温度升高, SV_{Cl^-} 增加,温度降低, SV_{Cl^-} 降低,但 SV_{Cl^-} 变化滞后于温度变化;大气 SV_{Cl^-} 与大气相对湿度呈负相关,湿度降低, SV_{Cl^-} 增加,湿度升高, SV_{Cl^-} 降低。温湿度变化对湛江临海区域氯离子沉降速率的影响规律与文献报道的温湿度变化对青岛临海区域氯离子沉降速率的影响规律完全不同^[20]。

从2月中旬至6月上旬,湛江的天气特点为温度逐渐升高、湿度逐渐增大。由图5与图6对比分析可以发现,在距海距离100m的采样点, SV_{Cl^-} 与温度、湿度变化的相关性不大,且变化幅度较小。在距海距离200m的采样点, SV_{Cl^-} 与温度、湿度变化呈现正相关,即随温度升高、湿度增大, SV_{Cl^-} 增大。

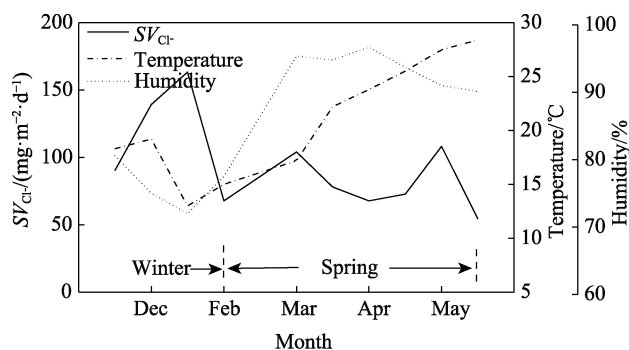


图5 距海距离100m A1采样点 SV_{Cl^-} 与环境因素对比
Fig.5 Correlation between SV_{Cl^-} and environmental factors in sampling site A1 within 100 m away from the coastline

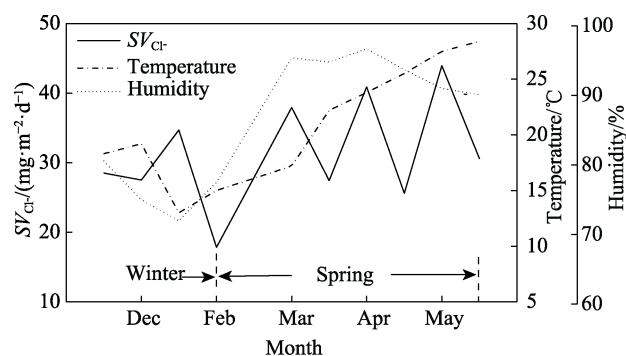


图6 距海距离200m A1采样点 SV_{Cl^-} 与环境因素对比图
Fig.6 Correlation between SV_{Cl^-} and environmental factors in sampling site A1 within 200 m away from the coastline

3 结论

1) 湛江临海区域大气氯离子沉降速率受位置影响明显,临近波浪高、风速大的外海临海区域的氯离子沉降速率较大;临近波浪低、风速小的湾内临海区域氯离子沉降速率较小,两者之间相差数倍之多。

2) 氯离子沉降速率受距海距离影响明显,随离海距离的增加逐渐下降。

3) 季节影响明显,干燥、多风季节氯离子沉降速率大于潮湿、多雨季节。在冬季,离海距离100m处,大气氯离子沉降速率随温度升高而增加,随湿度增加而降低;离海距离200m处,大气氯离子沉降速率与温湿度相关性较差。在春季,距海距离100m处,大气氯离子沉降速率变化幅度较小,与温湿度变化相关性较差;距海距离200m以外,大气氯离子沉降速率随温、湿度升高而升高。

参考文献:

- [1] 于阳, 卢琳, 李晓刚. 微区电化学技术在薄液膜大气腐蚀中的应用[J]. 工程科学学报, 2018, 40(6): 649-657.
YU Yang, LU Lin, LI Xiao-gang. Application of micro-electrochemical technologies in atmospheric corrosion of thin electrolyte layer[J]. Chinese journal of engi-

- neering, 2018, 40(6): 649-657.
- [2] WANG Jia, JIANG Jing. The roles of the width of gas/liquid/solid three-phase boundary zone of dispersion water films in atmospheric corrosion of metals[J]. *Electrochemistry*, 2010, 16(4): 385-392.
- [3] 姚珮, 黄彦维, 李春艳, 等. 模拟大气环境下 LY12 铝表面上液膜形成过程的环境扫描电镜研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(1): 31-33.
YAO Pei, HUANG Yan-wei, LI Chun-yan, et al. Liquid film formation on ly12 al surface in simulated atmospheric environment by using environmental scanning electron microscope[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2006, 26(1): 31-33.
- [4] 李明齐, 何晓英, 蔡铎昌. 薄层液膜下金属电化学腐蚀电池的设计[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(5): 355-357.
LI Ming-qi, HE Xiao-ying, CAI Duo-chang. Design of electrochemical corrosion cell for metal under thin layer electrolytes[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2005, 17(5): 355-357.
- [5] 唐晓, 王佳, 李亚坤, 等. NaCl 薄液膜下不锈钢腐蚀行为研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(3): 227-229.
TANG Xiao, WANG Jia, LI Ya-kun, et al. Corrosion behavior of stainless steel under NaCl electrolyte thin film[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2009, 21(3): 227-229.
- [6] 胡杰珍, 邓培昌, 张际标, 等. 热带滨海红壤中 Q235 钢的宏观非均匀腐蚀研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(3): 233-240.
HU Jie-zhen, DENG Pei-chang, ZHANG Ji-biao, et al. Macro non-uniform corrosion of Q235 steel in tropical and coastal red soils[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2017, 29(3): 233-240.
- [7] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 150
CAO Chu-nan. Principle of corrosion electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [8] 王光雍, 王海江, 李兴濂, 等. 自然环境的腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 211.
WANG Guang-yong, WANG Hai-jiang, LI Xing-lian, et al. Corrosion and protection in natural environment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [9] 胡欢欢, 王贵, 邓培昌, 等. 基于 MATLAB 的 304 不锈钢点蚀行为电化学噪声特征[J]. *广东海洋大学学报*, 2019, 39(4): 89-95.
HU Huan-huan, WANG Gui, DENG Pei-chang, et al. Electrochemical noise characteristics of 304 stainless steel pitting based on MATLAB[J]. *Journal of Guangdong Ocean University*, 2019, 39(4): 89-95.
- [10] TATYANA V S, VERONIKA K L, GALINA A T, et al. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions[J]. *Corrosion science*, 2014, 80: 299-308
- [11] CUI Zhong-yu, LI Xiao-gang, XIAO Kui, et al. Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment[J]. *Corrosion science*, 2013, 76: 243-256.
- [12] 张振, 胡正飞, PREET M S. 氯离子对 9Cr 马氏体钢静态腐蚀和应力腐蚀行为的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 296-303.
ZHANG Zhen, HU Zheng-fei, PREET M S. Effects of chloride ions on static and stress corrosion behaviors of 9Cr martensitic steel[J]. *Surface technology*, 2019, 48(12): 296-303.
- [13] 翁永基, 李相怡, 周长江, 等. 盐沉积量对埕岛海域大气腐蚀性分级的影响[J]. *油气储运*, 2001, 20(7): 36-40.
WENG Yong-ji, LI Xiang-yi, ZHOU Chang-jiang, et al. The influence of salt deposits on classification of marine atmospheric corrosivity at Chengdao region[J]. *Oil & gas storage and transportation*, 2001, 20(7): 36-40.
- [14] 唐其环, 赖丽勤, 许文清. 采集方法对氯化物沉积速率测试结果的影响[J]. *装备环境工程*, 2005, 2(4): 42-45.
TANG Qi-huan, LAI Li-qin, XU Wen-qing. The influence of sampling methods on test result of chloride deposition rate in marine environment[J]. *Equipment environmental engineering*, 2005, 2(4): 42-45.
- [15] 杨德模, 秦晓洲, 凌勇, 等. 海盐粒子含量测定方法对比研究[J]. *装备环境工程*, 2010, 7(1): 71-74.
YANG Demo, QIN Xiao-zhou, LING Yong, et al. Comparative study of the determination methods of sea salt particle concentration[J]. *Equipment environmental engineering*, 2010, 7(1): 71-74.
- [16] 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 Jie-zhen, LIU Quan-bing, HU Huan-huan, et al. Cl⁻ sedimentation rate in atmosphere of tropical island[J]. *Corrosion and protection*, 2018, 39(6): 463-466.
- [17] 邓培昌, 钟杰, 王坤, 等. 海洋工程装备高空腐蚀重要影响因素 Cl⁻ 沉降速率研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 40(5): 474-478.
DENG Pei-chang, ZHONG Jie, WANG Kun, et al. Important influential factor for corrosion of high-altitude marine engineering equipment in atmosphere-chloride ion deposition rate[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 40(5): 474-478.
- [18] 付志军, 罗桂娟, 李雅妍, 等. 离子选择电极法测定水中氯化物[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, 26(1): 49-52.
FU Zhi-jun, LUO Gui-juan, LI Ya-yan, et al. Determination of chloride in water by ion selective electrode method[J]. *Environmental monitoring management and technology*, 2014, 26(1): 49-52.
- [19] 向正林, 向利, 陈川. 大气盐雾分布影响因素与监测(检测)及评价方法[J]. *装备环境工程*, 2020, 17(4): 20-26.
XIANG Zheng-lin, XIANG Li, CHEN Chuan. Influencing factors of atmospheric salt fog distribution and monitoring (inspection) and evaluation methods[J]. *Equipment environmental engineering*, 2020, 17(4): 20-26.
- [20] 宋金明, 赵永平, 陈永利. 近海岸(青岛)大气盐份研究[J]. *海洋环境科学*, 1994, 13(2): 40-44.
SONG Jin-ming, ZHAO Yong-ping, CHEN Yong-li. The research of atmospheric salt content near the coast (Qingdao)[J]. *Marine environmental science*, 1994, 13(2): 40-44.