

# 活性氯在 316L 不锈钢电极表面的 的阴极行为研究

于 辉<sup>1\*</sup>, 孙明先<sup>1</sup>, 马 焱<sup>1</sup>, 王晓滨<sup>2</sup>

(1. 七二五研究所青岛分部, 山东 青岛, 266071; 2 青岛市产品质量监督检验所, 山东 青岛, 266071)

**摘要:** 利用电化学方法研究了活性氯在 3.5%NaCl 溶液中 316L 不锈钢电极表面的阴极还原反应及其反应机制。实验表明, 随着溶液中活性氯浓度的增加, 316L 不锈钢的自腐蚀电位正移, 阴极反应的极限扩散电流明显增大, 说明活性氯对 316L 不锈钢电极表面的两个阴极反应, 即 HClO 还原和 ClO<sup>-</sup> 还原具有明显的促进作用。本文的研究确定了产生这两个还原反应的电位范围, 并进一步探索了该还原反应速度的控制步骤。

**关键词:** 活性氯; 极限扩散电流密度; 旋转圆盘电极; 电极反应速度控制步骤

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

船舶、滨海电厂的冷却水系统主要采用海水作冷却介质, 但海生物和菌类会在冷却系统中的热交换器和管道内附着生长, 这将减少海水供应量, 降低冷却系统的效率, 并引起严重的局部腐蚀。在冷却水系统中添加活性氯作为一种有效的杀灭海生物手段已被广泛应用<sup>[1]</sup>。

所谓活性氯, 通常是指具有氧化能力的各种氯化物总和, 主要包括 Cl<sub>2</sub>, HClO, ClO<sup>-</sup> 等。然而, 添加活性氯也会影响金属材料的腐蚀行为。据文献介绍, 由于活性氯较强的还原能力会使金属的自腐蚀电位正移, 并破坏金属表面的钝化膜诱发孔蚀<sup>[2,3]</sup>。

在含有活性氯的研究体系中, 除了氧的还原和质子的还原外, 其阴极过程还有可能发生如下 3 个还原反应<sup>[4]</sup>:



$$E_0 = 1.395 + 0.030 \lg C_{\text{Cl}_2}/C_{\text{Cl}^-}$$



$$E_0 = 1.494 - 0.030 \text{pH} + 0.030 \lg C_{\text{HClO}}/C_{\text{Cl}^-}$$



$$E_0 = 1.715 - 0.591\text{pH} + 0.030 \lg C_{\text{ClO}^-}/C_{\text{Cl}^-}$$

本文利用动电位极化和旋转圆盘电极等电化学方法研究了不同活性氯浓度对 3.5%NaCl

收稿日期: 2002-08-12, 修订日期: 2002-09-23

\* 通讯联系人: Tel: (86-532) 5843204; 5843211 E-mail: yuhui2001@eyou.com

“十五”重点预研(YKO10401)资助

溶液中不锈钢阴极还原过程的影响以及它的反应机制

## 1 实验方法

实验用电极材料为市售 316L 不锈钢, 试样均加工成圆柱状, 工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 非工作面积用环氧树脂封嵌, 工作面先用水磨砂纸打磨至 800#, 再用金相砂纸打磨至镜面, 蒸馏水冲洗后乙醇棉球擦拭, 冷风吹干, 实验之前先于实验介质中浸泡 1 h, 进行旋转圆盘电极实验时须将研究体系中的氧气除净

研究体系为含不同浓度活性氯的 3.5% NaCl 溶液, 调节 pH 值至 7.6 预定的活性氯浓度配制是将定量的固体次氯酸钠加入研究体系溶解而得, 该有效氯浓度由 N,N-二乙基对苯二胺—硫酸亚铁铵滴定法测定后立即进行实验

电化学测试采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 铂丝为辅助电极 仪器: Solartron SI1287 Electrochemical Interface 恒电位仪及 EG&G Model 363 系统旋转圆盘 实验中同时应用 CorrWare2 软件和 CorrView 软件进行数据分析 实验温度为  $20 \pm 1$  °C

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度活性氯对 316L 不锈钢阴极还原反应的影响

图 1 为 316L 不锈钢在含有不同浓度活性氯的 3.5% NaCl 溶液中阴极极化曲线 如图所示, 活性氯的加入使 316L 不锈钢的自腐蚀电位正移, 腐蚀电流增大 另外, 随着活性氯浓度的增加, 阴极反应的极限扩散电流密度明显增大, 当活性氯浓度达到  $500 \text{ mg/L}$  时, 其极限扩散电流密度比不含活性氯的增加 100 倍以上 (两者  $\log i$  值分别为 -3.0 和 -5.6, 见图 1). 这表明活性氯的加入对 316L 不锈钢表面的阴极反应有着明显的促进作用 同时, 在含有活性氯的 3

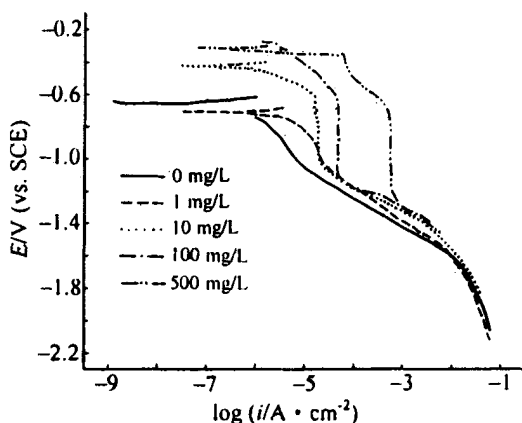


图 1 316L 不锈钢在含有不同浓度活性氯的 3.5% NaCl 溶液中阴极极化曲线

Fig 1 Cathodic polarization curve of 316L SS in 3.5% NaCl solution with different active chlorine content

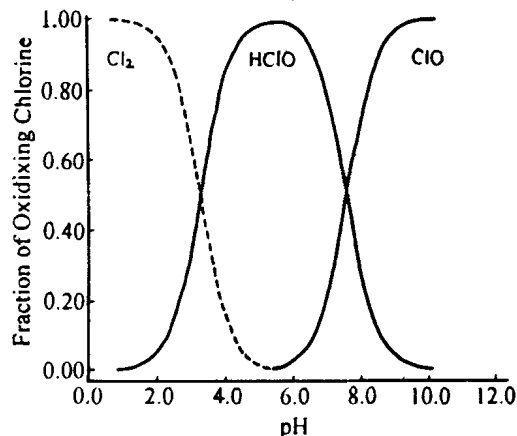


图 2 20 °C, 0.6 mol/L 氯化物水溶液中活性氯的主要成份分布随 pH 值变化关系

Fig 2 Calculated distribution of principal oxidizing species for an aqueous chlorine solution with 0.6 mol/L chloride at 20 °C as a function of pH value

5% NaCl 溶液中, 氧扩散相对于阴极反应的影响几乎可以忽略

## 2.2 在含活性氯体系中工作电极的阴极反应机制

根据 Connick 和 Morris 等人的工作<sup>[5]</sup>, 20 °C 时, HClO 的离解常数为  $2.62 \times 10^{-8}$ ,  $\text{Cl}_2$  的水解常数为  $3.4 \times 10^{-4}$ . 据此, 可计算出 20 °C 时, 0.6 mol/L 氯化物水溶液中活性氯的主要成份分布随 pH 值变化关系, 结果如图 2 所示

据图 2, pH 值较高时,  $\text{ClO}^-$  是活性氯的主要存在形式; 中性或临近中性溶液中,  $\text{ClO}^-$  和 HClO 按一定比例同时存在; 而  $\text{Cl}_2$  仅存在于较低的 pH 值范围内. 本文实验体系所给定的 pH 值, 因  $\text{Cl}_2$  浓度极低, 故可忽略不计.

图 3 示出在含有 100 mg/L 有效氯的 3.5% NaCl 溶液中于不同 pH 值时的阴极极化(盘电流~极化电位)曲线. 由图可见, 当 pH 值为 4.6 时, 相应的极化曲线在电位 -0.40 ~ -0.50 V 之间出现明显的电流峰, 而当 pH 值为 10.3 时, 则对应的电流峰却移至 -0.70 ~ -0.80 V 之间. 依照图 2 所示活性氯氧化物随 pH 值的变化关系可以确定, 前者(-0.40 ~ -0.50 V)的电流峰当为活性氯中 HClO 的还原反应峰, 而后者(-0.70 V ~ -0.80 V)乃系  $\text{ClO}^-$  的还原反应峰. 实验同时表明, 上述两还原反应峰电流均随活性氯浓度(0 ~ 500 mg/L)的增加而增加(图略).

图 4 为在含有 100 mg/L 活性氯的 3.5% NaCl 溶液中于旋转圆盘不同转速下的阴极极化曲线. 图 4 表明, 随着转速的增加, 电极的极限扩散电流密度也同时增加, 但其还原反应的峰电位基本不变. 这说明转速的变化并不影响阴极过程的电化学还原反应.

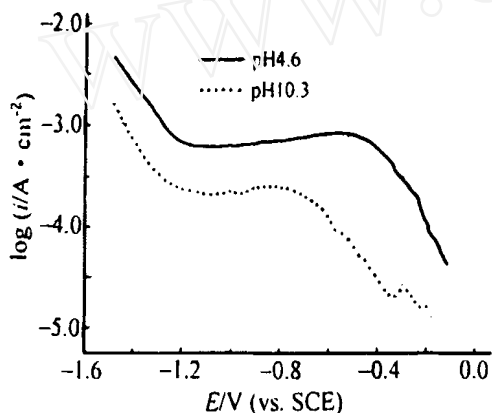


图 3 含 100 mg/L 有效氯的 3.5% NaCl 溶液在不同 pH 值时的阴极极化(盘电流~极化电位)曲线(扫描速率: 100 mV/s, 转速: 4 000 rpm)

Fig 3 Disc current vs potential plot for a 316L SS disc cathodically polarized in a 3.5% NaCl solution with 100 mg/L active chlorine at different pH value (sweep rate: 100 mV/s, rotate rate: 4 000 rpm)

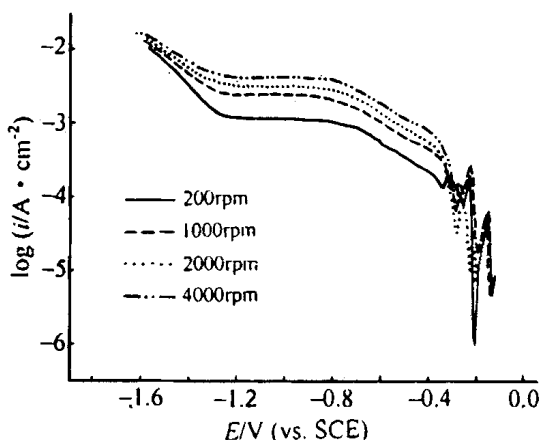


图 4 含 100 mg/L 有效氯的 3.5% NaCl 溶液中于旋转圆盘不同转速下的阴极极化(盘电流~极化电位)曲线(扫描速率: 100 mV/s)

Fig 4 Disc current vs potential plot for a 316L SS disc cathodically polarized (sweep rate: 100 mV/s) in a 3.5% NaCl solution (pH = 7.6) within 100 mg/L active chlorine

图 5 示出由图 4 阴极极化曲线计算得到的物质传递法拉第极限扩散电流  $I_d$  随转速平方根  $\omega^{1/2}$  的变化关系

由于活性氯中氧化物之间存在的平衡关系, 很难区分出不同氧化物的还原电流, 但据图 5 可知, 该研究体系中活性氯总量的传递极限法拉第电流 ( $I_d$ ) 乃与转速平方根 ( $\omega^{1/2}$ ) 呈现出较好的线性关系, 从而表明, 与此对应的全部活性氯还原的速度控制步骤当属质量传递控制

### 3 结 论

1) 在 3.5% NaCl 溶液中, 活性氯的加入对电极表面的阴极反应有明显的促进作用

2) 对含有活性氯的 3.5% NaCl 溶液进行快速扫描, 得到的阴极极化曲线均显示 2 个电流峰, 峰电位分别在 -0.40~ -0.50 V 和 -0.70~ -0.80 V 之间, 并可确定该两反应峰分别为 HClO 还原反应峰和 ClO<sup>-</sup> 还原反应峰。随着活性氯浓度的增加, 两还原峰的电流密度均相应增大

3) 电极的质量传递法拉第极限扩散电流 ( $I_d$ ) 与转速的平方根 ( $\omega^{1/2}$ ) 呈现出较好的线性关系, 说明该研究体系电极表面全部活性氯还原反应的速度控制步骤均属质量传递控制

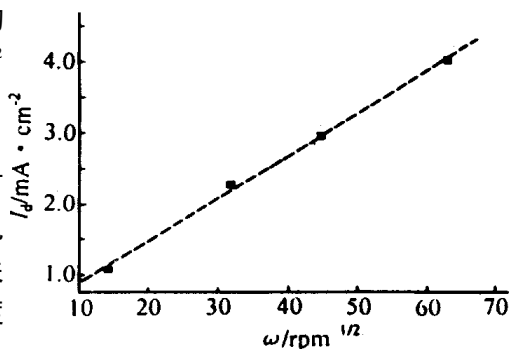


图 5 含 100 mg/L 有效氯的 3.5% NaCl 溶液中电荷传递极限法拉第电流随旋转圆盘角速度平方根 ( $\omega^{1/2}$ ) 变化关系

Fig 5 Mass transport-limited Faradaic current ( $I_d$ ) in the rotating disc vs the square root of the angular velocity ( $\omega^{1/2}$ ) of the rotating disc in 3.5% NaCl solution within 100 mg/L active chlorine

## Study for the Cathodic Behavior of Active Chlorine on 316L SS Electrode Surface

YU Hui<sup>1</sup>, SUN Ming-xian<sup>1</sup>, MA Yan<sup>1</sup>, WANG Xiao-bin<sup>2</sup>

(1. 725 Research Institute Qingdao Branch, Qingdao 266071, China,

2. Qingdao Supervision & Inspection Institute of Product Quality, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** The cathodic reducing reactions of active chlorine on 316L SS electrode surface have been investigated by electrochemical techniques. The open circuit potential shifted positively and the limited diffusion current density increased significantly with the increasing content of active chlorine in the 3.5% sodium chloride solution. The two cathodic reduction pro-

cesses of  $\text{HClO}$  and  $\text{ClO}^-$  exhibited on the surface of electrode with the active chlorine added to the 3.5% sodium chloride solution and the corresponding potentials of the two reducing reactions were confirmed. The linear relationship of the mass transport-limited Faradaic current,  $I_d$  vs. the square root of the angular velocity of the rotating disc following indicates that the overall active chlorine reducing reactions is controlled by a mass transport control process.

**Key words:** Active chlorine, Limited diffusion current density, Rotating disc electrode, Mass transport-limited process

## References:

- [1] Neville A, Hodgkiess T, Destriau X. Initiation and propagation of localised corrosion on stainless steels in seawater containing high biocide concentrations [J]. Corrosion Science, 1998, 40(4~5): 715~730.
- [2] Ruijini G, Srivastava A C, Ives M B. Pitting corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in a chloride/sulfate solution [J]. Corrosion, 1989, 45 (11): 874.
- [3] Laycock N J, Stewart J, Newman R C. The initiation of crevice corrosion in stainless steels [J]. Corrosion Science, 1997, 39(10~11): 1791~1809.
- [4] Ives M B, Lu Y C, Luo J L. Cathodic reactions involved in metallic corrosion in chlorinated saline environments [J]. Corrosion Science, 1991, 32(1): 91~102.
- [5] Pourbaix M, Morris J C. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions [M]. Houston: NACE, 1974. 591.