Al 基牺牲阳极的生物污损——“阳极苞”的解析

马士德[1,6], 赵生俊[1,2], 刘　欣[3], 李　科[1], 严清冉[4], 李丽娜[4], 韩　文[4], 许健平[4], 王启冉[5], 张　杰[1], 段继周[1]

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 哈尔滨工业大学(威海), 山东 威海 264209; 3. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 4. 青岛东启机械设备有限公司, 山东 青岛 266071; 5. 南京理工大学 设计艺术与传媒学院, 江苏 南京 210094; 6. 中国老教授协会 海洋防腐防污专业委员会, 山东 青岛 266071)

摘要: 本文介绍了铝(Al)基牺牲阳极在青岛中港海鸥浮码头超期服役五年半的阴极保护情况。现场勘查结果发现少部分 Al 阳极是以“苞”状出现, 暂命名为“阳极苞”。其外层为以苔藓虫(Bryozoa/Polyzoa)为主体的生物群落构成的具有一定强度的生物硬壳, 内层为白色膏状物, 暂命名为“阳极泥”。对生物硬壳进行了生物鉴定, 利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)测试其微观结构, 红外光谱(infrared spectroscopy, IR)测定其化学组成, 结果表明该生物硬壳由复杂的有机混合物组成, 并且具有微米级多孔结构; 对“阳极泥”进行了酸碱性测定、能谱分析(energy dispersive spectrometer, EDS)及 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析, 结果表明“阳极泥”主要由铝的水合氧化物和污损生物的代谢产物及机体分解产物组成。在此基础上初步讨论了“阳极苞”的形成过程及其对阴极保护的影响。

关键词: Al 基牺牲阳极; 阴极保护; 生物污损; 阳极苞

中图分类号: TG174　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2018)10-0016-07

DOI: 10.11759/hykx20170606003

牺牲阳极阴极保护技术于 20 世纪已规格化、系列化、商品化。第二次世界大战前, 铁壳舰船均已进行锌(Zn)基阳极保护; 从 20 世纪 60 年代开始, 海上石油平台的钢桩均已采用铝(Al)基阳极的防腐[1]。历经半个世纪的海上应用发现, 不同海域、不同的污损生物对牺牲阳极工作性能的影响各有不同。

青岛海鸥浮码头在 2009 年上坞大修时, 采用了 Al 基牺牲阳极阴极保护。2015 年 4 月上坞大修时, 对该码头的 Al 基阳极及船体水中腐蚀与海洋生物污损进行检测, 发现部分阳极被以苔藓虫(Bryozoa/Polyzoa)为主的污损生物包覆, 外形呈现苞状, 用铲刀轻铲时, 阳极腐蚀产物即会除掉, 露出阳极的钢骨架, 这是以前未观察到的现象, 本文暂称此种牺牲阳极最终呈现形态为“阳极苞”。20 世纪 90 年代, 对胜利油田的埕岛海上采油平台[2]、南海涠洲油田[3-4]以及本世纪初对海南东方油气田的海上石油平台钢桩的 Al 基牺牲阳极进行调查[5]发现, Al 阳极的表面均被各种污损生物群落牢牢包覆, 不易去除, 当剥去其污损生物层发现, 其下面仍为原牺牲阳极形态。在不同海域中固定设施的 Al 阳极的主要污损生物种群各不相同, 对牺牲阳极工作状态的影响也不同。本文将对较为罕见的“阳极苞”的形成及其组织结构进行初步解析, 探讨其形成过程。

1　Al 基牺牲阳极阴极保护及 Al 基牺牲阳极状态

青岛海鸥浮码头于 2009 年上坞, 阴极保护系统设计使用期为 5 年, 在 2014 年 9 月已服役 5 年, 阴极保护电位由 2009 年时的−1030~−1010 mV 降到 −760~−660 mV(VS.Ag/AgCl)。2015 年 4 月上坞时检

收稿日期: 2017-06-06; 修回日期: 2017-09-25

基金项目: 国家海洋局公益性项目(201405013-4); 国家重点基础研究项目(2014CB643304)

[Foundation: Public Science and Technology Research Funds Projects of Ocean, No 201405013-4; State Key Programme for Basic Research of China, No. 2014CB643304]

作者简介: 马士德(1938-), 男, 汉族, 研究员, 从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, E-mail: qdmashide@163.com; 赵生俊(共同第一作者), 男, 汉族, 硕士研究生, 从事海洋防污涂料的研发和测试, E-mail: z199109019637@163.com; 段继周, 通信作者, 男, 研究员, 从事海洋微生物腐蚀与生物污损机制及其防护研究, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

查发现，50%的牺牲阳极已完全牺牲掉，阳极的骨架完全裸露，表面有轻微的铁锈，而其余牺牲阳极则被以棕色苔藓虫为主的污损生物包覆，表面有不同大小、不同形状的白色腐蚀产物(图 1)。去除腐蚀产物即为苔藓动物形成的硬壳，硬壳之下为白色膏状腐蚀产物，以下暂命名为“阳极泥”。再去除掉白色阳极泥，露出光亮如初的钢制牺牲阳极骨架(图 2)，即代表 Al 基牺牲阳极已完全牺牲腐蚀。

图 1　牺牲阳极上的白色腐蚀产物

Fig. 1　White corrosion products on the surface of sacrificial anodes

图 2　牺牲阳极骨架

Fig. 2　Frame of sacrificial anodes

2　生物污损的 Al 基牺牲阳极

由苔藓虫污损的 Al 基牺牲阳极，其阳极腐蚀产物被由苔藓虫形成的污损生物硬壳层包覆，使其不能像常规海水中的牺牲阳极那样牺牲消失于海水中，而是以白色膏状物沉积于阳极钢骨架周围，形成一个生物污损的“牺牲阳极苞”，其组成结构如图 3 所示。在南海常见的表面被藤壶(Balanus)、牡蛎(Ostreidae)等生物污损的 Al 阳极如图 4 所示，内部牺牲阳极并未发生牺牲腐蚀。

3　生物污损 Al 基阳极——“阳极苞”的分析

用铲刀把“阳极苞”从船体上铲除，取其除阳极铁骨架以外所有部分放入密封袋中，带回实验室并自然风干。对“阳极泥”分别进行 pH 测定、X 射线能谱分析(energy dispersive spectrometer, EDS)和 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)，确定“阳极泥”的组成和结构。污损生物硬壳主要成分为有机体，对其进行了生物鉴定，以扫描电镜测试(scanning

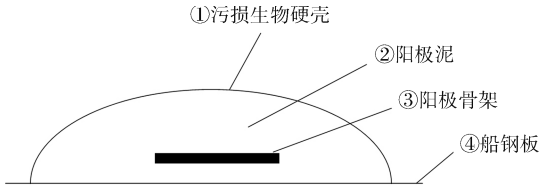

图 3　苔藓虫群落包覆的 Al“阳极苞”横剖面示意图

Fig. 3　Cross section diagram of “Al anode bract” covered by bryozoan community

注：图中①为“阳极苞”的壳体，是由地毯式附着的苔藓虫为主体的污损生物群落；②为“阳极苞”的“阳极泥”，是白色膏状物，以 Al 的水合氧化物为主体；③为牺牲阳极块的钢骨架；④为海鸥浮码头船板

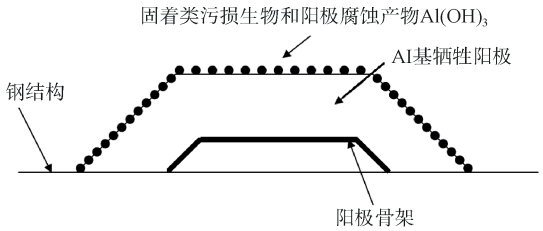

图 4　在南海常见的 Al 阳极被固着生物污损横剖面图

Fig. 4　Cross section diagram of common Al anodes with biologic fouling fixation

electron microscope, SEM)观测污损生物硬壳的微观结构与形貌，利用红外光谱仪(infrared spectroscopy, IR)对污损生物硬壳的组成进行分析。

3.1 生物污损 Al 基阳极的“污损生物硬壳”分析

3.1.1 “阳极苞”壳体污损生物分析

近几年对青岛港六号码头海域污损生物的调研发现，苔藓虫、复海鞘(Synascidia)、海绵(Spongilla)等地毯式附着的污损生物是该海域污损生物群落的常见物种(马士德等, 2015)。海鸥浮码头 Al 基阳极的污损生物硬壳如图 5 所示。

3.1.2 “阳极苞”壳体微观结构

从“阳极苞”污损生物硬壳剥离表面组织，通过扫描电镜分析发现，“阳极壳”呈多孔絮状，微孔孔径约为 1~3 μm，是由污损生物代谢作用形成的通道(图 6)。

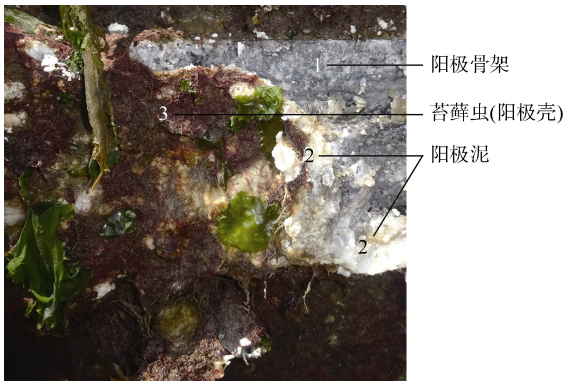

图 5 Al 基牺牲阳极“阳极苞”解剖后的照片

Fig. 5 Anatomical photo graph of “Al anode bract” of Al based anode

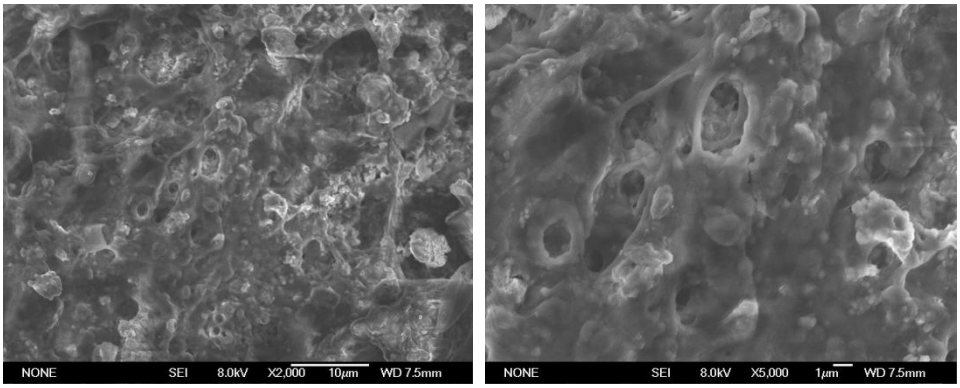

图 6 “阳极苞”表层产物扫描电镜图

Fig. 6 SEM micrograph of outer products of “Al anode bract”

利用红外光谱仪(Tensor27, Bruker 公司)分析了“阳极苞”硬壳的组成，结果如图 7 所示。

由红外光谱分析谱图可知，特征峰并非具有明显特征，多种官能团混合作用相互干扰。通过红外光谱分析，初步可认定在 4 000~1 300 cm^{-1} 范围，指纹区在 1 300 cm^{-1} 以下，可以发现在 3 400~3 200 cm^{-1} 具有吸收峰，其峰形圆而钝说明存在 O-H 的伸缩振动，具有羟基(-OH)。此外，在 1 640~1 600 cm^{-1} 出现的较尖锐的吸收峰为羰基(-C=O-)；1 200~1 000 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-O 伸缩振动峰。

3.2 生物污损 Al 基阳极的“阳极泥”分析

3.2.1 pH 测试

取一定量“阳极泥”放入表面皿，滴加蒸馏水，用 pH 试纸测试“阳极泥”的 pH，由表面到内层，pH 为 2 到 4，呈酸性。

3.2.2 能谱分析

利用 SEM 电镜(JSM-6700F，日本电子株氏会社)对“阳极泥”进行了能谱分析。测试结果显示，“阳极苞”表层、中层和里层的产物元素组成基本相同(图 8)，其中元素 Al 和 O 含量最高，这是由于铝阳极腐蚀产物主要为氧化铝和氢氧化铝。此外，产物中出现的 S 可能为污损生物(特别是细菌)的代谢产物，Na 和 Cl 应是少量海水结晶所造成。元素分析中出现的微量 Fe、Si 和 C 等元素是 Al 阳极的杂质元素，也不排除由海水中污染物所致。

3.2.3 X 射线衍射分析

从“阳极泥”的表层、中层、里层分别取样，利用 XRD 仪(D/max-2500/PC，日本理学株式会社)分析了“阳极泥”三层不同部分的物相组成，结果如图 9 所示。“阳极泥”衍射图谱出现了较高的基线和较多的面包峰，体现了明显的非晶体特征，可见其物相

组成主要为含不同结晶水的水合 Al 的氧化物，此外“阳极泥”中含有的污损生物带来的少量有机生物也是导致衍射峰基线过高的主要原因，再次证明了该“阳极泥”受到了海洋生物污损。

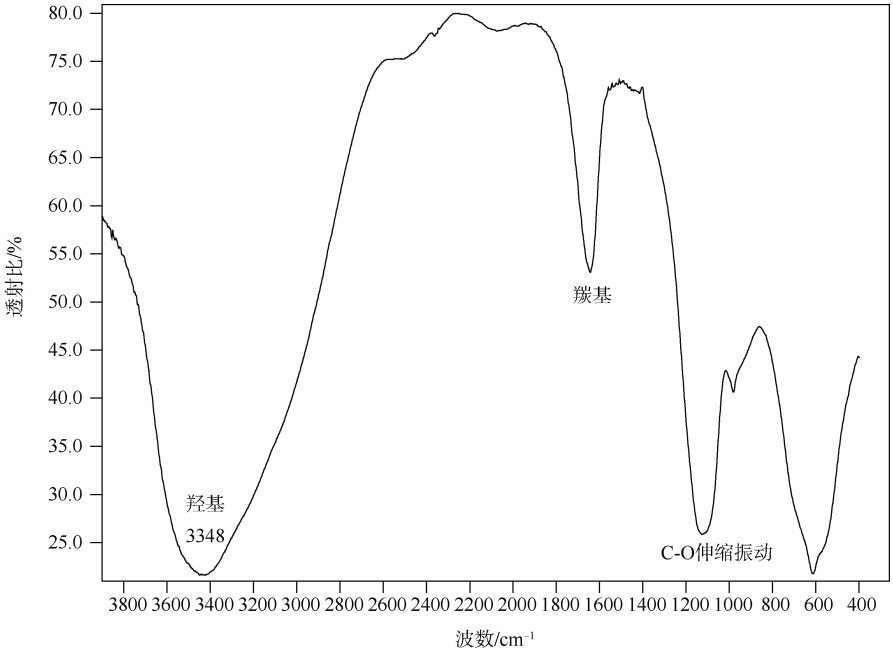

图 7 “阳极苞”生物硬壳的红外光谱谱图

Fig. 7 IR spectrum of biological incrustation of “Al anode bract”

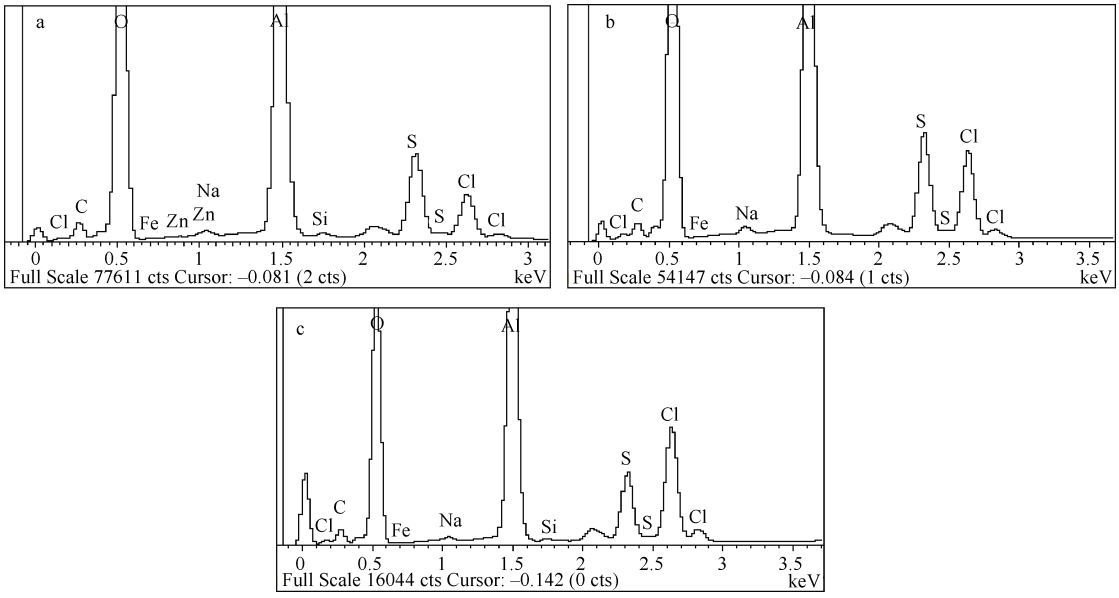

图 8 “阳极泥”的能谱分析图

Fig. 8 EDS of “anode mud”

注: a: 表层; b: 中层; c: 里层

4 讨论

4.1 “阳极苞”是 Al 基牺牲阳极的一种生物污损结果

Al 基牺牲阳极在天然海水中阴极保护的电极反应可列为:

$$\text{阳极反应}\quad 2Al \rightarrow 2Al^{3+}+6e^{-}, \tag{1}$$

$$\text{阴极反应}\quad 3/2O_2+3H_2O+6e^{-} \rightarrow 6OH^{-}. \tag{2}$$

Al 在天然海水中是以 $Al(OH)^{4-}$、$Al(OH)_3$ 等水合离子的形式存在。本研究中被生物污损的 Al 基阳极

完全牺牲腐蚀，只留下阳极钢骨架；但阳极骨架不是直接裸露在海水中，而是被白色膏状物(即“阳极泥”)所包覆，“阳极泥”又被污损生物群落形成的硬壳包覆，整体成为被生物污损的 Al 基阳极的“阳极苞”。该现象未见报道，是偶然现象还是普遍规律有待进一步研究。

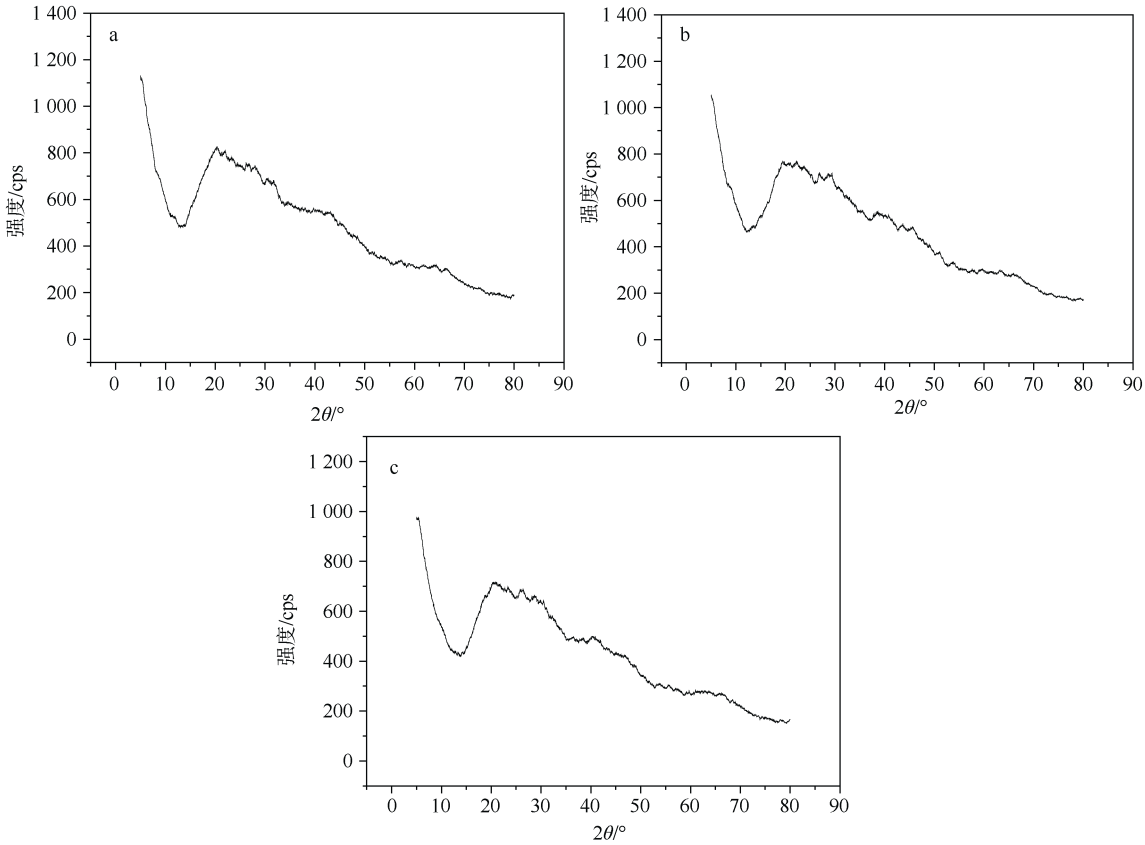

图 9 “阳极泥”不同部分的 X 射线衍射分析图

Fig. 9 XRD diagram of different part from “anode mud”

注: a: 表层; b: 中层; c: 底层

4.2 “阳极苞”的形成过程

4.2.1 Al 基牺牲阳极生物污损——生物硬壳的形成

青岛海鸥浮码头的阴极保护系统设计为：船体水中部分涂装海船防腐配套涂料 J44-74 铁红底漆(铁红氯化橡胶厚浆防锈漆)二遍，J40-31 氯化橡胶船底防污漆一遍，J40-4 乙烯长效船底防污漆一遍。Al 基牺牲阳极均匀焊接在船左右舷两侧水下船板上，阴极保护电位约为–1 040 mV~–1 000 mV(VS Ag/AgCl)，表明该船的阴极保护系统正常工作，保护状态良好。但因新的涂装系统密封性高，对船板起到良好的保护作用，Al 基阳极处于不溶或微溶状态。而新的防污涂料阻止生物对船体水下部位的污损，唯独 Al 基阳极表面成为污损生物在船体水下部位的栖息地。

作为该海区优势种的苔藓虫逐渐以地毯式附着形式包覆在 Al 基阳极的表面，加上海水中的有机颗粒、微藻代谢产物及海洋微生物对沉积有机物的分解产物，年复一年共同形成了“阳极苞”壳体。

由“阳极苞”壳体的红外光谱分析谱图可以得出，壳体为含有羟基、羰基、羧基(-COOH)等活性基团的有机质。而有大量研究表明，海洋生物代谢所产生的氨基酸、碳水化合物等可形成腐殖酸，有些微生物也可以代谢产生硫化氢及有机酸，从而导致阳极的腐蚀。另外，作为牺牲阳极，Al 阳极的牺牲阳极作用也是其完全消耗掉的原因。

1964 年，Craigie 和 Mclachlan[7]对海水中的活性物质研究表明，近岸海水中有墨角藻(Fucales)分泌的黄色单宁类似物，该物质具有紫外光吸收特性，能将海水中的氨基酸、碳水化合物等进一步反应聚合形成腐植酸(humic acid, HA)。有研究表明，近岸海水中的氨基酸浓度最高可达 400 mg/dm，已测定出

的氨基酸种类达 15 种。海水中含有的腐殖质会沉降或附着于海中物体表面，是极为复杂的聚合物。

海藻是污损生物中的主要成员，青岛港表层水域海藻繁茂，海藻主要的化学成分为多糖、纤维素、蛋白质、多酚等，且在海藻的代谢作用下产生的次级代谢产物组成极为复杂。随着近代分析技术的发展，至今已从海藻中分离出数百种新的代谢产物[8](刘永定等, 2001)。1992 年，纪明侯[9]用吸附树脂从海带浸泡液中分离腐殖质并分级为腐植酸、脂肪酸(fatty acid, FA)和乙醇可溶性物(Ethanol Solubility)三个部分，结合吸收光谱可知在 1 050 cm^{-1} 和 1 400 cm^{-1} 的吸收峰(尤其是 FA 在 1 400 cm^{-1} 吸收峰)是酚羟基的 C-O 伸缩，在 2 900 cm^{-1} 处的吸收峰为脂肪 C-H 的伸缩，1 600~1 660 cm^{-1} 的吸收为酰胺的伸缩，HA、FA 在 1 720 cm^{-1} 的吸收是因羧基的 C=O 伸缩。

海水中存在细菌、真菌等多种微生物，如硫酸盐还原细菌等，这些细菌在厌氧条件下会产生无机酸和有机酸，从而加速金属的腐蚀。通过对“阳极壳”的化学分析表明，“阳极壳”由十分复杂的有机物的混合物组成，而海洋有机物主要由海洋生物的尸骸、碎屑及海洋生物的代谢产物构成。由于海洋有机物组成十分复杂，只有 10%的溶解有机物被鉴定出，其余大部分以高分子量的稳定性腐殖质形式存在。被鉴定出的有机物主要有碳水化合物、蛋白质、类脂肪、烃类、多酚类、氨基酸、维生素等[10]。

青岛海鸥浮码头海域在 9 月份正是污损生物繁衍旺季，苔藓虫又是该海域的优势物种。故其可在 Al 基阳极表面生长，形成以苔藓虫为主体的地毯式污损生物层，该污损生物层并未阻止 Al 基阳极的牺牲保护作用，而使牺牲掉的 Al 形成水溶性的氧化铝的水合物，并最终慢慢形成了多层群体苔藓虫构成的“硬壳”。

4.2.2 “阳极苞”中“阳极泥”的形成

通过扫描电镜对“阳极苞”表层生物硬壳的微结构进行分析，发现其表面有微孔结构，推测是由群体苔藓虫的呼吸代谢作用产生的。该微孔有两点作用，一是新陈代谢的物质通道，二是牺牲阳极的阴极保护电路通道，均依赖于海水通过微孔渗透交换，海水通过微孔的渗透作用也证明了 Al 基阳极的电化学反应的进行，即苔藓虫群体组成生物过程和牺牲阳极的电位过程在同时进行，共同作用。

通常微生物在海洋中无处不在，特别是海中污损生物群落，它们生命活动产生的无机酸和有机酸促使微环境酸化。对“阳极泥”的 pH 测试结果表明，“阳极泥”层为酸性物质。Al 在酸性介质中形成 Al 氧化物，Al 氧化物慢慢发生结晶，形成一种斜六方体的水合物($Al_2O_3·H_2O$，又称为水软铝石)，进一步晶化形成三单斜晶的三水化合物($Al_2O_3·3H_2O$，又称为水羟铝)，最后形成稳定的三水化合物，又称水铝矿(Pourbaix, 1974)。上述铝的不同水合物即是“阳极泥”的组成(白色膏状物)，以上结论由 X 射线衍射分析结果佐证。

5 结论

(1) “阳极苞”是在青岛海鸥浮码头一特定的海洋生物环境下，污损生物对铝牺牲阳极产生的生物污损产物；

(2) 经过结构分析可判定，“阳极苞”由最外层的生物硬壳、内层的阳极泥和阳极铁骨架三部分组成；

(3) 由于阴极保护初期 Al 基阳极表面成为污损生物在船体水下部位的主要栖息地，年复一年形成了以地毯式附着的苔藓虫为主体的生物污损群落，由于微生物的分解作用，在牺牲阳极表面形成了含有蛋白质、多酚类、氨基酸等复杂的有机混合物的“阳极苞”生物硬壳；

(4) “阳极苞”内部为呈白色膏状物的“阳极泥”，其组成为铝的不同晶态的水合物。

参考文献:

[1] 马士德. 海洋腐蚀与防护[J]. 海洋科学, 1978, 2(2): 53-56.
Ma Shide. Marine corrosion and protection[J]. Marine Sciences, 1978, 2(2): 53-56.

[2] 宋万超, 路国章, 孙虎元, 等. 我国浅海石油平台的污损调查[C]//第三届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集. 青岛: 中国腐蚀与防护学会, 2002, 795-798.
Song Wanchao, Lu Guozhang, Sun Huyuan, et al. Investigation of contamination of offshore oil platforms in China[C]//Symposium of the Third Cross-Strait Seminar on Material Corrosion and Protection. Qingdao: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 795-798.

[3] 姚平, 鲍祺, 赵霞, 等. 中国南海涠洲油田 W114A 平台服役 15 年的水下钢结构腐蚀防护调查[J]. 海洋科学, 2011, 35(1): 54-58.
Yao Ping, Bao Qi, Zhao Xia, et al. Corrosion and protection of the W114 offshore platform after a 15-year service in Weizhou oil field of the South China[J]. Marine Sciences, 2011, 35(1), 54-58.

[4] Ma S D, Li W H, Yao P, et al. A Study of the Fouling Organism's Influence on the Safety of Weizhou Oil Field Platform in China South Sea Ⅰ. Contamination and Corrosion of the W12-1 Platform[C]//45th Forum on Engineering Science and Technology. Beijing: Chinese Academy of Engineering & 3rd International Symposium on Marine Corrosion and Control, 2006, 354-361.

[5] 姚平, 鲍祺, 王洪仁, 等. 中国南海东方气田海上平台水下钢结构腐蚀与防护研究[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(1): 8-14.
Yao Ping, Bao Qi, Wang Hongren, et al. The survey of corrosion and protection of Dongfang platform in China South Sea[J]. Total Corrosion Control, 2010, 24(1): 8-14.

[6] 马士德, 王在东, 刘会莲, 等. 青岛海鸥浮码头冬季污损生物调查分析[J]. 广西科学院学报, 2015, 31(3): 214-218.
Ma Shide, Wang Zaidong, Liu Huilian, et al. Investigation and analysis of fouling organisms in Qingdao Seagulls floating dock[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2015, 31(3): 214-218.

[7] Craigie J S, Mclachlan J. Excretion of colored ultra-violet-absor-bing substances by marine algae[J]. Canadian Journal of Botany, 1964, 42(1): 23-33.

[8] 刘永定. 中国藻类学研究[M]. 武汉: 武汉出版社, 2001, 67-94.
Liu Yongding. Phycology Research in China[M]. Wuhan: Wuhan Press, 2001, 67-94.

[9] 纪明侯. 海藻化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 508-526.
Ji Minghou. Seaweed Chemistry[M]. Beijing: Science press, 2004, 508-526.

[10] 林荣根. 海洋有机物的降解动力学研究[J]. 海洋科学, 1996, 20(5): 19-20.
Lin Ronggen. Studies on degradation kinetics of organic compounds in the sea[J]. Marine Sciences, 1996, 20(5): 19-20.

[11] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibrum in Aqueous Solutions[M]. Waterloo, Belgium: NACE International and Centre Belge d'Etude de la Corrosion "CEBELCOR"1974, 168-175.

Biofouling of Al based sacrificial anode——analysis of "anode bract"

MA Shi-de[1, 6], ZHAO Sheng-jun[1, 2], LIU Xin[3], LI Ke[1], YAN Qing-ran[4], LI Li-na[4], HAN Wen[4], XU Jian-ping[4], WANG Qi-ran[5], ZHANG Jie[1], DUAN Ji-zhou[1]

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China; 3. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 4. Qingdao Dongqi Mechanical Equipment Co., Ltd, Qingdao 266071, China; 5. School of Desigh Art & Media, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 6. Technical Committee on Marine Corrosion and Fouling, China Senior Professors Association, Qingdao 266071, China)

Received: Jun. 6, 2017
Key words: Al based sacrificial anode; cathodic protection; biofouling; anode bract

Abstract: This paper introduces the cathodic protection situation of Al based sacrificial anode in Qingdao Zhonggang seagull floating dock which extended service five and a half years, field investigation showed that a small part of Al anodes appeared in the form of "bract", tentatively named "anode bract". The outer layer is a biological hard shell composed of a biological group with bryozoan as the main body, and the inner layer is a white paste, which is called "anode mud" in this paper. The biological shell was identified by bioassay, scanning electron microscopy (SEM) was used to test its microstructure, infrared spectroscopy (IR) was used to determine its chemical composition, the results show that the biological shell consists of complex organic mixtures, and it has micron scale porous structure; at the same time, we have carried out acid base test, energy spectrum analysis (EDS) and X ray diffraction (XRD) analysis of "anode mud", and results show that the anode mud is mainly composed of the aluminum oxide hydrate and the metabolites and decomposition products of fouling organism. On this basis, we have discussed the formation process of "anode bract" and its influence on cathodic protection.

(本文编辑: 罗　璇　丛培秀)