

海洋钢结构阴极保护初始极化问题及解决途径

张克^{1,2}, 闫瑞华^{1,2}, 孙立娟¹, 孙虎元¹

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 针对海洋钢结构阴极保护中的初期极化问题, 介绍了一种新的解决方法, 并通过建立模型, 与传统方法进行了对比分析。结果表明, 这种方法既可保证防护效果, 又可节约大量阳极材料, 具有非常广阔的应用前景。

关键词: 阴极保护; 牺牲阳极; 初期极化; 钙质沉积膜

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2007)07-0020-05

海水具有优良的导电性, 是一种腐蚀性很强的介质。海洋工程如码头、平台等大量使用钢铁材料, 若不及时采取措施实施保护, 将会严重影响其使用寿命, 甚至造成生命财产的重大损失。因此, 为安全经济地开发海洋资源, 消除潜在的安全隐患、避免不必要的经济损失, 必须对海洋工程中的钢结构设施进行腐蚀控制。

阴极保护是防止海洋钢铁结构腐蚀的重要方法, 处于全浸区的结构多采用这种方法进行保护。它的原理是将需要保护的金属结构作为阴极, 通过提供保护电流, 使阴极电位下降, 进入金属免蚀区, 从而大大减缓了金属结构的腐蚀速度^[1]。

根据提供电流的方式不同, 阴极保护又分为两种方法, 即外加电流法和牺牲阳极法。作者分析了使用牺牲阳极进行阴极保护时的初期大电流极化问题, 并提出了一种新的解决办法, 与传统方法相比, 该方法可以节约大量的牺牲阳极材料。

1 阴极保护初期极化问题

进行阴极保护设计时, 保护电流密度是非常重要的参数, 不同时期、不同位置的钢结构所需的保护电流密度相差很大。影响保护电流密度的因素有很多, 例如被保护体的表面状况(有无覆盖层及覆盖层类型或覆盖层质量)、环境条件(如温度、介质的流动、pH、含盐量及种类、通气程度、微生物的活动等)和被保护金属的种类等等。上述因素中, 由

于阴极极化在钢结构表面形成的钙质沉积层是影响保护电流密度大小的重要因素, 它的形成是由于金属表面极化, pH值升高, 海水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 生成 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉积在钢结构表面, 阻碍了氧的扩散, 从而降低了对电流的需求。因此钢结构刚下水时, 即极化初期阶段, 尤其是在深海或冷海水中, 表面还没有形成钙质沉积膜, 因此需要较大的保护电流密度, 才能使钢结构极化到正常保护电位, 等钙质沉积膜形成后, 所需保护电流密度将大大降低。通常, 极化初期所需保护电流密度约为整个保护周期平均电流密度的3~5倍^[2]。虽然这段时间相对于整个钢结构的使用寿命来说非常短, 但是它对于钢结构的使用寿命和防腐效果的影响是非常显著的, 因此, 实际海洋钢结构防护工程中必须对这一问题高度重视, 才能确保防护效果, 保证钢结构的正常使用。

收稿日期: 2005-12-26; 修回日期: 2006-03-31

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目

(KZCX2-YW-210)

作者简介: 张克(1982-)男, 山东济南人, 硕士研究生, 研究方向为海洋金属腐蚀与防护, E-mail: zhangke@ms.qdio.ac.cn;

孙虎元, 通讯作者, 研究员, 博士生导师, E-mail:

sun@ms.qdio.ac.cn

2 解决途径

2.1 传统方法

通过实验室试验和现场模拟试验确定的钢结构不同时期所需的保护电流密度是牺牲阳极保护法的设计依据。通常,初期保护电流密度设计值是整个钢结构使用寿命期限内平均保护电流密度设计值的2倍左右(表1)^[3]。

表1 海洋平台阴极保护典型设计电流密度

Tab.1 Typical current density design of cathodic protection for marine platform

地域	典型设计电流密度(mA/m ²)		
	初期	平均	末期
墨西哥湾	110	55	75
美国西海岸	150	90	100
库克湾	430	380	380
北海北部	180	90	120
北海南部	150	90	100
阿拉伯湾	130	65	90
澳大利亚	130	90	90
巴西	180	65	90
西非	130	65	90
印尼	110	55	75

传统方法即在初期安装过量的牺牲阳极,以保证初期极化电流足够大,促使钢结构表面迅速生成一层致密的钙质沉积膜。初期过后,由于钙质沉积

膜的保护作用,所需的保护电流密度将会大大降低,因此,为避免初期安装的过量牺牲阳极带来的过保护,就需要利用串联电阻的方法将电流密度降下来。初期极化的时间相对于整个钢结构使用寿命来说很短,所以一半左右的阳极材料在初期极化后并没有发挥保护作用,而是被串连的电阻消耗掉了。大型海洋结构,如大型海洋平台的牺牲阳极用量相当大,动辄几十吨甚至上百吨,因此这种浪费是非常惊人的。另一方面,平台置身广阔的海水中,无时无刻不受到海水的侵蚀,因此,在设计时对平台的荷载有着严格的要求,过多使用牺牲阳极而造成的平台荷载增加会影响平台稳定性,从而需要使导管架设计强度增加,由此造成的浪费也是很大的。

2.2 新方法

新方法采用了一种新型的牺牲阳极——复合牺牲阳极。1996年意大利的Rossi等^[2]率先研制成功了这种新型的牺牲阳极(以下简称复合阳极),它是由内外两种活性不同的牺牲阳极材料复合而成的,外层一般选用具有高驱动电位的阳极材料,内层则选用电容量大、电流效率高的阳极材料。极化初期利用外层高驱动电位金属提供较大电流尽快完成极化,加速钙质沉积膜的生成,使所需保护电流密度大大降低。进入平稳期以后,具有高电流效率的阳极溶解放电,可以在较低保护电流密度下对钢结构实施长久保护,延长了阳极使用寿命,降低了钢结构的荷载,减少了浪费。这种阳极已在Garibaldi D平台上得到了实际应用,可节省30%左右的传统铝阳极材料。表2中列出了3种常用牺牲阳极材料在海水中的电化学性能^[4,5]。

表2 常用牺牲阳极材料在海水中的电化学性能

Tab.2 Electrochemical performances of several sacrificial anode materials in seawater

性能指标	铝合金阳极	锌及锌合金阳极	镁及镁合金阳极
开路电位 ¹⁾ (V)	-1.12 ~ -1.05	-1.05 ~ -1.0	-1.4 ~ -1.6
实际电容量 ((A·h)/kg)	2 400	780	1 100
消耗率(kg/(A·a))	3.65	11.88	8.0
电流效率 (%)	85	95	50

1) 相对于Ag/AgCl参比电极

从表2可以看出,镁阳极的电位最负,钢结构保护电位取-0.80V时(相对于Ag/AgCl参比电极),

镁阳极与钢结构之间的驱动电压可达0.6V以上,而铝阳极则只有不到0.25V,锌阳极则更小。由于单

块阳极的输出电流大小与驱动电压密切相关,因此,在尺寸相同的情况下镁阳极的输出电流无疑是最大的,可达铝阳极的两倍以上;而在容量这一指标上,铝阳极具有无可争辩的优势,其容量分别是锌阳极的3倍以上,镁阳极的2倍以上,且其电流效率也较高。综上所述,在海洋环境中比较适合的是镁包铝型阳极,即外层包覆一薄层镁阳极,内层则选用铝阳极,如图1所示。

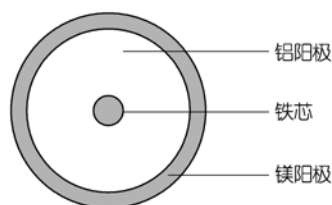


图1 复合牺牲阳极示意图

Fig.1 Schematic drawing of composite sacrificial anode

Rossi 和 Bonora 等人^[2]研制的复合阳极即属于这种类型,其内芯成分为 Al-Zn-In-Si-Mg-Ti,外层成分为 Mg-Al-Zn-Mn,厚度为 15 mm,经验证适合在近海钢结构阴极保护中使用。在实际应用中,应注重考虑选用合适驱动电压的镁阳极,以免发生过保护现象;而在内层材料选择上,应尽量选择高容量、高电流效率、低消耗率的铝阳极,以增加使用寿命,如 Al-Zn-Hg 阳极。

3 对比分析

作者通过建立模型,分别采用传统方法和复合牺牲阳极法对一座海洋平台的阴极保护进行了理论设计,并对两种方法的效果进行了对比分析。

平台模型设计要求:

平台表面积:10 000 m²;设计寿命:20 a;海水电阻率: $\rho=20 \Omega/\text{cm}$;初期保护电流密度值:130 mA/m²;平均保护电流密度值:65 mA/m²;末期平均电流密度值:65 mA/m²;并假定初期极化时间为2个月(实际工程中应通过模拟试验来确定这一时期的长短)。

3.1 传统方法

选用 Al-Zn-Hg 系牺牲阳极,其电位值为-1.05V,当钢结构设计保护电位为-0.80 V 时,阳极与被保护

体之间的驱动电压 E 为 0.25 V,为方便计算,假设阳极长为圆柱形(若截面不为圆形,需计算平均有效半径: $\sqrt{S/\pi}$), S 为截面积。其余参数如下:

阳极长度 $L=230 \text{ cm}$;截面半径 $r=13.0 \text{ cm}$,中间铁芯半径为 3 cm;每块净质量 $w=312 \text{ kg}$;容量 $C=2 750 (\text{A}\cdot\text{h})/\text{kg}$ ^[6]。

可用 Dwight 修正公式计算阳极与所处电解质间的电阻^[6]:

$$R = \frac{K}{L} (\ln \frac{4L}{r} - 1) \quad (1)$$

上式中: K 为常数,当 L 或 r 的单位用 cm 时, K 为 0.05 π 或 0.159。因此每块阳极初期发出电流为:

$$I = \frac{\Delta E}{R} \quad (2)$$

$$= \frac{0.25}{20 \times \frac{0.159}{230} [\ln(\frac{4 \times 230}{13.0}) - 1]} = \frac{0.25}{0.045} = 5.55 (\text{A})$$

为达到初期保护电流密度,应在初期安装的阳极数量为:

$$N = \frac{\text{初期保护电流密度} \times \text{平台表面积}}{\text{每块阳极发出电流}}$$

$$= \frac{130 \text{ mA/m}^2 \times 10 000 \text{ m}^2}{5.55 \times 1 000 \text{ mA/A}} = 234 (\text{块})$$

保护电流密度取平均值时,20年设计寿命内所需阳极数量为:

$$N = \frac{\text{平均电流密度} \times \text{表面积} \times \text{寿命}}{\text{阳极容量} \times \text{阳极净重量}}$$

$$= \frac{65 \text{ mA/m}^2 \times 10000 \text{ m}^2 \times 20 \text{ a} \times 8 760 \text{ h/a}}{2750 \text{ A}\cdot\text{h/kg} \times 312 \text{ kg/块} \times 1000 \text{ mA/A}} = 133 (\text{块})$$

阴极保护末期,假设阳极消耗率为 90%,长度不变,阳极半径减小为:

$$r = 13.0 - [(13.0 - 3.0) \times 0.9] = 4.0 (\text{cm})$$

根据 式和 式,可求出此时每块阳极的发出电流为 4.07A,因此,为达到末期保护电流密度所需阳极数量为:

$$N = \frac{\text{后期保护电流密度} \times \text{表面积}}{\text{每块阳极发出电流}}$$

$$= \frac{65 \text{ mA/m}^2 \times 10000 \text{ m}^2}{4.07 \text{ A} \times 1000 \text{ mA/A}} = 160 \text{ (块)}$$

根据 3 种电流密度得出所需阳极数量差别较大, 分别为初期 234 块、平均 133 块、末期 160 块, 但为确保初期极化的顺利进行, 不留下安全隐患, 安装时, 仍须以初期极化电流密度计算出的数量为准, 即在初期安装 234 块, 每块 312 kg, 总净约 73 t 的阳极。初期极化完成后, 需要通过调节输出电流的方法, 从而使相当于只有 133 块阳极起保护作用, 这一时间几乎是整个钢结构的使用寿命。因此, 约 100 块左右的阳极在大部分时间是被无谓地消耗了, 即使考虑为达到末期保护电流密度所需的 160 块阳极, 仍然有 74 块、约占总量 30.6% 的阳极在完成初期极化后没有发挥保护作用, 因此, 这种方法造成的阳极浪费情况比较严重。

3.2 使用复合阳极

由于外层镁阳极非常薄, 可先假设其厚度可以忽略, 即在初期复合阳极的尺寸与前面介绍的铝阳极尺寸相同。

外层镁阳极用来完成初期极化, 同样根据 和 式, 其中 ΔE 取 0.6 V, 可计算出每块复合阳极的发生电流为 13.3A, 因此为达到初期保护电流密度, 需要复合阳极数量为:

$$N = \frac{\text{初期保护电流密度} \times \text{平台表面积}}{\text{每块复合阳极发出电流}}$$

$$= \frac{130 \text{ mA/m}^2 \times 10\,000 \text{ m}^2}{13.3 \text{ A} \times 1\,000 \text{ mA/A}} = 98 \text{ (块)}$$

初期过后的保护由铝阳极提供。根据前面计算, 维持钢结构长期极化需要 133 块阳极, 为保证末期极化效果, 需要 160 块阳极, 为确保保护效果, 安装 160 块阳极比较合理。

根据镁阳极的消耗率, 初期极化时间为两个月时, 所需镁阳极的质量为:

$$M_1 = 10\,000 \text{ m}^2 \times 130 \text{ mA/m}^2 \times \frac{2}{12} \text{ a} \times 8 \text{ kg/(A.a)}$$

$$= 1\,733 \text{ kg}$$

其体积为:

$$V_1 = \frac{1733 \text{ kg}}{1.74 \times 10^3 \text{ kg/m}^3} = 0.996 \text{ m}^3$$

因此, 若安装 160 块复合牺牲阳极, 则每块阳极镁层的质量为 10.8 kg、体积为 $6.225 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

每块复合阳极的内层铝阳极体积为:

$$V = \pi r^2 \times L = \pi \times 0.13^2 \times 2.3 = 0.122 \text{ m}^3$$

经过计算求出每块复合阳极镁层的厚度为 3 mm, 这一厚度与内层铝阳极厚度 (13.0 cm) 相比完全可以忽略, 因此与前面假设是吻合的。为确保初期极化效果, 可根据实际情况, 适当改变镁层的厚度, 文献[2]中介绍的复合阳极外层的厚度为 15 mm, 可维持一年左右的初期极化状态。

4 结论

通过上述分析可以看出, 与传统牺牲阳极相比, 复合牺牲阳极不但可以给钢结构提供更有效的保护, 还可以节省大量的牺牲阳极材料, 在资源、能源问题日益紧迫的今天, 这一优势无疑会使其具有非常广阔的应用前景。但是目前关于复合牺牲阳极的研究比较少, 很多问题尚不太清楚, 例如, 铸造过程中形成的镁铝界面的电化学性能如何, 是否对后面铝阳极的放电产生影响。此外, 复合阳极的极化机理和实际的保护效果也需要大量的模拟试验工作来予以证明。

参考文献:

- [1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.64-70.
- [2] Rossi S, Bonora P L, Pasinetti R. Composite sacrificial anodes for off shore structures[J]. *Materials Performance*, 1996, 2: 29-33.
- [3] SY/T10008-2000, 海上固定式钢质石油生产平台的腐蚀控制[S].
- [4] GB/T4948-2002, 铝锌镉系牺牲阳极[S].
- [5] GB/T17731-2004, 镁合金牺牲阳极[S].
- [6] 张经磊. 牺牲阳极的电阻公式[J]. 海洋科学, 1987, 11(5): 54-58.

研究报告 REPORTS

The problem and solutions of initial polarization of marine steel structures in the application of cathodic protection

ZHANG Ke^{1,2}, YAN Rui-hua^{1,2}, SUN Li-juan¹, SUN Hu-yuan¹

(1.Institute of Oceanology , the Chinese Academy of Sciences , Qingdao 266071 , China; 2.Graduate School, the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Received: Dec., 26, 2005

Key words: cathodic protection; sacrificial anode; initial polarization; calcareous coatings

Abstract : A new method was introduced in order to solve the problem of initial polarization of marine steel structures with the application of cathodic protection. Compared with the traditional method by constructing a model, the results indicated that the new method could not only guarantee a good effect of protection, but also save a mass of anode materials and would have a good application foreground.

(本文编辑：张培新)