

2000-05-28

A Review on Impressed Current Anodes of Cathodic Protection for Underground Structures

Li-kun XU

Ting-yong WANG

Liang-qian QIAN Rong-chun YOU

Guang-zhang CHEN

Recommended Citation

Li-kun XU, Ting-yong WANG, Liang-qian QIAN Rong-chun YOU, Guang-zhang CHEN. A Review on Impressed Current Anodes of Cathodic Protection for Underground Structures[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(2): 200-205.

DOI: 10.61558/2993-074X.1381

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss2/8>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2000)02-0200-06

地下结构物外加电流阴极保护用阳极评述

许立坤, 王廷勇, 尤良谦, 钱荣春, 陈光章*

(七二五研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

摘要: 本文分析了地下结构物外加电流阴极保护用阳极的工况环境条件;并对各类阳极材料的性能特点进行了评述;探讨了埋地辅助阳极材料的发展与应用方向.

关键词: 阴极保护, 外加电流, 阳极, 土壤

中图分类号: O 604

文献标识码: A

外加电流阴极保护是防止地下金属结构物如管道、储罐、桩基等腐蚀的有效方法. 辅助阳极是外加电流系统中的重要组成部分,其作用是将保护电流经由介质传递到被保护的结构物表面上. 辅助阳极材料在过去的几十年里得到了很大的发展,从早期的废钢铁阳极发展到了混金属氧化物阳极. 每种阳极都有自己的特点,在实际工程中需根据具体情况进行合理的选择. 本文分析了地下金属结构物外加电流阴极保护用阳极的工况环境条件,对各类阳极的性能特点进行了评述.

1 对阳极的性能要求

土壤是具有固、液、气三相的毛细管多孔性胶体,土壤的空隙为空气和水所充满,水中含有一定的盐,成为电解质^[1]. 地下结构物外加电流阴极保护用阳极通常并不直接埋在土壤中,而是在阳极周围填充碳质回填料而构成阳极地床. 碳质回填料通常包括冶金焦碳、石油焦碳和石墨颗粒等. 回填料的作用是降低阳极地床的接地电阻,延长阳极的使用寿命^[2]. 由于阳极和回填料间不可能完全电接触,所以阳极地床工作时,除碳质填料表面产生电化学反应外,电化学反应还发生在阳极表面. 对不同的阳极材料,和不同的土壤理化环境以及工作条件,阳极反应也不一样. 如消耗性的废钢铁、铝等表面将发生金属溶解氧化反应;而不溶性的铂阳极或混金属氧化物阳极在含氯离子的土壤中先发生析氯反应,当氯离子浓度很低、或电流密度足够高时,则发生析氧反应. 由于土壤中离子的传质过程受到阻碍,一旦阳极周围氯离子消耗后,析氧将成为主要的阳极反应. 阳极表面各种电化学反应的结果均将导致氢离子浓度提高^[3,4]. 由于氢离子扩散受阻,在阳极周围将会产生积聚,导致阳极附近酸性增强,使阳极处于极苛刻的环境当中.

针对阳极的工作环境,结合实际工程的要求,理想的埋地用辅助阳极应当具有如下性

收稿日期:1999-08-02,修订日期:1999-09-26

* 通讯联系人

基金项目:中国船舶重工集团公司第七研究院青年科技发展基金项目(98QJ26)

能^[5,6]:

- (1) 良好的导电性能,工作电流密度大,极化小;
- (2) 在苛刻的环境中,有良好的化学和电化学稳定性,消耗率低,寿命长;
- (3) 机械性能好,不易损坏,便于加工制造,运输和安装;
- (4) 综合保护费用低。

2 各类阳极的性能特点

2.1 废钢铁阳极

废钢铁是早期外加电流阴极保护常用阳极材料,其来源广泛,价格低廉。由于是溶解性阳极,表面很少析出气体,因而地床中不存在气阻问题。其缺点是消耗速率大,在土壤 α 中为 $8.4 \text{ kg/A} \cdot \alpha$,使用寿命较短,多用于临时性保护或高电阻率土壤 α 中^[7]。

2.2 石墨阳极

石墨是由碳素在高温加热后形成的晶体材料,其电阻率为 $3 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$,密度为 $1.5 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 。石墨具有多孔性,孔内电化学反应产生的气体会导致阳极材料机械和化学损伤,使阳极表面软化和膨胀。因此,通常用石蜡、亚麻油或树脂进行浸渍处理,以减少电解质的渗入,增加机械强度。经浸渍处理后,石墨阳极的消耗率将明显减小^[8]。石墨阳极消耗率与阳极表面电化学反应关系密切,当以析氯反应为主时,消耗率为 $0.14 \sim 0.23 \text{ kg/A} \cdot \alpha$;当以析氧为主时,其消耗率可达到 $0.9 \text{ kg/A} \cdot \alpha$ ^[3](如在土壤或淡水中),这是因为石墨中的碳被氧化为二氧化碳的缘故。石墨阳极在地床中的允许电流密度为 $5 \sim 10 \text{ A/m}^2$ 。

石墨阳极价格较低,并易于加工,但软而脆,不适于易产生冲刷和冲击作用的环境,在运输和安装时易损坏。曾在浅埋和深井地床中得到较广泛使用,但随着新的阳极材料出现,其在地床中的应用逐渐减少。另外,石墨阳极存在较严重的“缩颈”或“尖端效应”,使其利用率降低^[9],采用电缆在阳极中间连接可减轻这种现象^[10]。

2.3 高硅铸铁阳极

高硅铸铁于五十年代就开始用于外加电流阴极保护,几乎可适用于各种环境介质如海水、淡水、咸水、土壤中。普通高硅铸铁阳极的主要化学成份为: $0.8\% \sim 1.05\% \text{ C}$, $0.6\% \sim 0.8\% \text{ Mn}$, $14\% \sim 16\% \text{ Si}$ ^[11]。当阳极电流通过时,在其表面会发生氧化,形成一层薄的 SiO_2 多孔保护膜,极耐酸,可阻止基体材料的腐蚀,降低阳极的溶解速率。但该膜不耐碱和卤素离子的作用。当土壤或水中氯离子含量大于 $200 \times 10^{-4}\%$ 时,须采用加 $4.0\% \sim 4.5\% \text{ Cr}$ 的含铬高硅铸铁。高硅铸铁阳极在干燥和含有较高硫酸盐的环境中性能不佳,因为表面的保护膜不易形成或易受到损坏^[3]。

高硅铸铁阳极具有良好的导电性能,其电阻率为 $7.2 \times 10^{-7} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ^[12],比石墨阳极小一个数量级以上,高硅铸铁阳极的允许电流密度为 $5 \sim 80 \text{ A/m}^2$,消耗率小于 $0.5 \text{ kg/A} \cdot \alpha$ ^[11]。除用于焦碳地床中以外,高硅铸铁阳极有时也可直接埋在低电阻率土壤 α 中。

高硅铸铁硬度很高,耐磨蚀和冲刷作用,但不易机械加工,只能铸造成型,另外脆性大,搬运和安装时易损坏。为提高阳极利用率,减少“尖端效应”,可采用中间连接的圆筒形阳极。

2.4 磁性氧化铁阳极

磁性氧化铁阳极是七十年代发展起来的一种新型难溶性阳极材料. 其主要成份为 Fe_3O_4 (92 % ~ 93 %) , SiO_2 (4 % ~ 6 %) , CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、(分别占 0.1 % ~ 1 %) 等^[13]. 熔点为 1 540 , 采用铸造方法成型. 通常为一端封闭的中空圆筒结构. 由于磁性氧化铁具有较高的电阻率, 为使整个阳极表面获得较均匀的电流分布, 可在其内表面镀上一层铜^[14]. 为减小温度变化引起阳极开裂倾向, 圆筒内可填充多孔的聚苯乙烯^[15].

磁性氧化铁阳极消耗率低, 在土壤中大约为 1 ~ 2 g/A a; 使用寿命长, 可达 20 年以上; 并且价格较低, 是一种较好的土壤中阴极保护用阳极材料. 但其机械性能较差, 和高硅铸铁一样, 硬而脆.

2.5 铂阳极

铂阳极是在钛、铌、钽等贵金属基体上被覆一薄层铂而构成的复合阳极. 铂层复合的方法很多, 如水溶液电镀、熔盐镀、离子镀、点焊包覆、爆炸焊接包覆、冶金拉拔或轧制、热分解沉积等. 铂阳极的特点是工作电流密度大, 消耗速率小、重量轻, 已在海水、淡水阴极保护中得到广泛使用^[16~20].

铂阳极在土壤环境中的应用已有 30 年的历史, 而且有一些成功的实例^[21~23]. 在土壤中使用铂阳极时, 均需采用碳质回填料, 且须接触紧密, 目的是减少在铂阳极表面直接发生电化学反应.

钛和铌是应用最多的阳极基体, 钽用得较少, 这是因为其价格高, 而铌和钛通常又能满足使用性能要求. 在含有氯离子介质中, 钛的击穿电位为 12 ~ 14 V, 而铌的击穿电位为 40 ~ 50 V^[16]. 因此在地下水含有较高氯离子的深井地床中采用铂铌阳极更为可靠^[21].

地床中用的铂阳极表面积应尽可能大, 以便降低工作电流密度和增加与碳质回填料间的接触面积. 为此可采用长条网状阳极. 当采用细丝状阳极时, 则应以石油焦炭粉填料^[21]. 铂阳极在析氯条件下溶解速率很低, 如在海水中的消耗速率为 6 mg/A a^[24], 但在析氧或氯氧共析时消耗速率将明显增大^[25], 这是因为析氧造成的强酸性环境加速了铂的溶解. 在地床中铂阳极的消耗速率可高达 175 ~ 200 mg/A a^[12].

由于铂阳极价格较昂贵, 不可能大面积采用; 在地床中消耗速率大; 而且地床接地电阻随时间延长逐渐增大, 所以铂阳极在地床中远不如高硅铸铁和石墨阳极用得广泛, 并且有人不推荐在地床中使用铂阳极^[3,4,26].

2.6 聚合物阳极

聚合物阳极是在铜芯上包覆导电聚合物而构成的连续性阳极, 也称柔性阳极或缆形阳极. 铜芯起导电的作用, 而导电聚合物则参与电化学反应. 由于铜芯具有优良的电导性, 因此可以在数千米长的阳极上设一汇流点, 聚合物阳极在土壤中使用, 需在其周围填充焦炭粉末而形成阳极地床, 其在地床中最大允许工作电流为 82 mA/m^[6], 尽管与其它阳极相比, 其工作电流密度很低, 但由于可靠近被保护结构物铺设连续地床, 因此可提供均匀、有效的保护.

聚合物阳极安装简便, 特别适于裸管或涂层严重破坏的管道、受屏蔽的复杂管网区的保护以及高电阻率的土壤中^[27].

2.7 混合金属氧化物阳极

混合金属氧化物阳极是在钛基体上被覆一层具有电催化活性的混合金属氧化物而构成,最早应用于氯碱工业,后推广应用于其它工业,包括阴极保护领域^[28]。由于采用钛为基体,而易于加工成各种所需的形状,并且重量轻,这为搬运和安装带来了方便。由于电极表面为高催化活性的氧化物层所覆盖,在表面的一些缺陷处露出的钛基体的电位通常不会超过 2 伏,因此钛基体不会产生表面钝化膜击穿破坏^[12]。混合金属氧化物阳极还具有极优异的物理、化学和电学性能。其涂层的电阻率为 $10^{-7} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$,极耐酸性环境的作用,极化小并且消耗率极低。通过调整氧化物层的成份,可以使其适于不同的环境,如海水、淡水、土壤中。

混合金属氧化物阳极在地床中于 100 A/m^2 工作电流密度下使用寿命可达 20 年,其消耗速率约 $2 \text{ mg/A} \cdot \text{a}$ ^[12,29],由于混合金属氧化物阳极具有其它阳极所不具备的优点,它已成为目前最为理想和最有前途的辅助阳极材料。

3 结 语

在地下结构物阴极保护工程中,可供选择的辅助阳极材料有很多。每种阳极均有各自的优点和缺点,在不同的情况下均有可能成为最佳的选择。表 1 对一些埋地用辅助阳极的主要性能参数进行了综合比较。除了考虑性能以外,在很多情况下,经济性会成为选用阳极时的重要考虑因素,它不是仅指阳极本身的价格,而是应该包括阳极材料、安装、维护等全寿命期内的综合保护费用,因此有时采用一些性能优异、价格较高的阳极反而比采用价格较低普通阳极综合保护费用更低,更为经济^[12,27]。

表 1 几种埋地辅助阳极材料的性能比较

Tab. 1 A comparison of properties of various impressed current anodes in soil

Anode material	Recommended current density/ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	Approx. consumption rate/ $\text{kg}(\text{A} \cdot \text{a})^{-1}$	Utilization efficiency/ %	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Resistivity/ $\Omega \cdot \text{m}$
Scrap steel	2.5 - 5.0	6.0 - 9.1	50	7.8	1.7×10^{-7}
Graphite	5 - 10	0.05 - 0.9	66	1.5 - 1.7	7.0×10^{-6}
High silicon cast iron	5 - 80	0.1 - 1.0	50	7.0	7.2×10^{-7}
Magnetite	30	$(1 - 2) \times 10^{-3}$	40	5.2	3.3×10^{-4}
Platinized Ti or Nb	100	$(8.7 - 200) \times 10^{-6}$	85	4.5 (Ti) 8.57 (Nb)	4.8×10^{-7} (Pt/ Ti) 1.5×10^{-7} (Pt/ Nb)
Mixed metal oxide coated Ti	100	$(2 - 5) \times 10^{-6}$	85	4.5 (Ti)	10^{-7}

我国目前应用最广泛的埋地辅助阳极主要为石墨和高硅铸铁^[11],近年来开始采用导电聚合物柔性阳极^[6],但混合金属氧化物阳极还很少应用.由于聚合物阳极和混合金属氧化物阳极具有许多其它阳极无可比拟的特性,因此它们将会成为埋地用辅助阳极的发展与应用方向.

A Review on Impressed Current Anodes of Cathodic Protection for Underground Structures

XU Li-kun , WANG Ting-yong , YOU Liang-qian

QIAN Rong-chun , CHEN Guang-zhang *

(Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute , Qingdao 266071 China)

Abstract : The requirements of impressed current anodes for the protection of underground structures were presented in this paper according to the analysis of working conditions. The characteristics and performance of various anodes such as scrap steel , graphite , high silicon cast iron , magnetite , platinized anode , conductive polymer cable anode and mixed metal oxide anode were reviewed. The development trend of impressed current anodes for underground applications was also discussed.

Key words : Cathodic protection , Impressed current , Anode , Soil

References :

- [1] 米琪,李庆林等编著.管道防腐蚀手册[S].北京:中国建筑工业出版社,1994,30.
- [2] Tatum Joe F. Deep anode installations and materials for cathodic protection and grounding , Corrsion Control-7th APCCC[M]. Vol. 2 , Beijing : International Academic Publishers , 1991 , 964.
- [3] Kroon David H. Cathodic protection anodes underground[J]. Materials Performance , 1989 , 28(1) :17.
- [4] Kroon David H. , Schrieber Charles F. Performance of impressed current anodes for cathodic protection underground[J]. Corrosion/ 84 , Paper No. 44. NACE , 1984.
- [5] 火时中编著.电化学保护[M].北京:化学工业出版社,1988,59.
- [6] 胡士信主编.阴极保护工程手册[S].北京:化学工业出版社,1999,105.
- [7] W. V. 贝克曼, W. 施文克著,胡士信等译.阴极保护手册[S].北京:人民邮电出版社,1990,167
- [8] 福谷英二.电气防食用难溶性电极 について[J].防食技术,1978,27:583.
- [9] Lewis Thomas H. End effect phenomena[J]. Corrosion/ 78 , Paper No. 163 ,NACE,1978.
- [10] John L. Piazza , Cathodic protection materials evaluation by open hole test method[J]. Corrosion/ 83 , Paper No. 295 , NACE,1983.

- [11] SY 36-89,埋地钢质管道强制电流阴极保护设计规范[S]. 中华人民共和国石油行业标准,1990
- [12] Rajani G.L. Modern trend in impressed current anodes for cathodic protection[J]. Proc. 6th Middle East Corrosion Conf. Vol. 1. Bahrain: 1994:383.
- [13] 佐藤荣一. 外部电源用电极材料 について[J]. 防錆管理,1981,(11):18.
- [14] Berkeley K. G. C. Anodes for cathodic protection-old and new[J]. Corrosion/ 84, Paper No. 48. NACE, 1984.
- [15] Linder B. Magnetite anodes for impressed current cathodic protection [J]. Corrosion/ 78, Paper No. 159. NACE,1978.
- [16] 福泽秀刀. 采用铂系电极的电化学保护法[J]. 防錆管理,1985,(2):40.
- [17] Warne M. A. Precious metal anodes-the options for cathodic protection[J]. Corrosion/ 78, Paper No. 142. NACE, 1978.
- [18] Baboian R. Performance of platinum coad columbium impressed current anodes in freshwater[J]. Materials Performance, 1983, 22(12):15
- [19] Baboian R. Miniaturised impressed current corrosion protection systems[J]. Platinum Metals Rev., 1986, 30(2):63.
- [20] Dreyman E. W. Precious metal anodes:state of the art[J]. Mat. Prot. and Perf., 1972,11(9):17.
- [21] Baboian R. New developments in platinum type anodes[J]. Corrosion/ 78, Paper No. 140,NACE,1978.
- [22] Sly P M. New anode for corrosion protection[J]. Platinum Metals Rev., 1980,24(2):56.
- [23] Tatum Joe F. Platinized anodes in carbonaceous backfills-a new dimension[J]. Corrosion/ 78, Paper No. 141. NACE,1978.
- [24] Lowe R A. Platinized titanium as anode material[J]. Mat. Prot. and Perf., 1966,5(5):23.
- [25] Hayfield P C S. Platinized titanium electrodes for cathodic protection[J]. Platinum Metals Rev., 1983,27(1):2.
- [26] Pan HuiBo. Anodes for impressed current cathodic protection[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1991,20(4):61.
- [27] Marshall W F. Advantages of continuous impressed current anodes in high resistivity soil environments[J]. Materials Performance, 1998,37(6):18.
- [28] Xu Likun. An investigation on failure behaviour of metal oxide anodes[J]. Corrosion and Protection Technology(in Chinese), 1998,10(6):337.
- [29] Reding J T. Performance of mixed metal oxide activated titanium anodes in deep ground beds[J]. Corrosion/ 87, Paper No. 9. NACE,1987.
- [30] Francisco M F, Luciano P S. Silicon-iron anodes vs. mixed oxide-titanium anodes: a field comparison[J]. Corrosion Prevention & Control, 1997,(2):19.