

# 牺牲阳极和外加电流联合保护法 在长输管道中的应用研究

施云芬<sup>1</sup>, 孙树森<sup>1</sup>, 张世龙<sup>2</sup>, 魏嘉馨<sup>1</sup>, 王伦<sup>3</sup>, 谭雨清<sup>1</sup>

(1.东北电力大学 化学工程学院, 吉林 吉林 132011; 2.华电潍坊发电有限公司, 山东 潍坊 261000; 3.吉林松花江热电有限公司, 吉林 吉林 132011)

**摘要:** **目的** 针对传统阴极保护在长输管道方面存在的不足, 研发出新型牺牲阳极和外加电流联合阴极保护埋地管道的装置及方法。**方法** 通过牺牲阳极和外加电流单独的优化实验, 找到最佳的牺牲阳极材料及规格和外加电流的电压, 制备优良的准固态电解质, 给装置提供稳定的运行环境, 搭建出联合保护装置, 将其应用在埋地管道中, 实现有效的保护。**结果** 牺牲阳极实验部分, 通过对管道保护效果的对比, 选择出最佳条件为 5 cm×5 cm 的镁材料, 其管道的腐蚀速率为  $2.936 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ , 阳极的消耗速率为  $0.135 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ , 所产生的电流最大可达 0.113 A, 稳定时电流趋于 0.07 A。外加电流实验部分, 通过对管道保护效果的对比, 选择出最佳条件为 1 V 的电源电压, 其管道的腐蚀速率为  $2.150 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ , 并且其电能的消耗最少。准固态电解质实验部分, 通过对溶剂、溶质、凝胶剂和金属电解质的优化, 制备出电导率稳定在 5.83 mS/cm 左右、挥发度小于 0.2%、显碱性的准固态电解质。在最佳条件下搭建出联合保护装置, 通过与单独的传统阴极保护法对比, 镁阳极消耗量为 1.875 g, 阳极消耗速率为  $0.123 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ , 消耗速率下降了 10%, 管道的腐蚀速率为  $0.82 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ , 下降了 62% 左右, 并且可以有效地减少防护过程中的电能消耗。**结论** 牺牲阳极和外加电流联合保护法在埋地管线中可以达到有效的保护, 相比牺牲阳极和外加电流单独实验的保护指标, 有明显的提升。

**关键词:** 牺牲阳极; 外加电流; 准固态电解质; 联合保护; 埋地管道; 腐蚀速率

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0286-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.038

## Application of Combined Protection of Sacrificial Anode and Applied Current in Buried Pipeline

SHI Yun-fen<sup>1</sup>, SUN Shu-sen<sup>1</sup>, ZHANG Shi-long<sup>2</sup>, WEI Jia-xin<sup>1</sup>, WANG Lun<sup>3</sup>, TAN Yu-qing<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin 132011, China; 2.Huadian Weifang Power Generation Co., Ltd, Weifang 261000, China; 3.Jilin Songhua River Thermal Power Co., Ltd, Jilin 132011, China)

**ABSTRACT:** The work aims to develop new devices and methods for sacrificial anodes and impressed current combined cathodic protection buried pipelines in view of the shortcomings of traditional cathodic protection in long-distance pipelines.

收稿日期: 2018-11-31; 修订日期: 2019-01-20

Received: 2018-11-31; Revised: 2019-01-20

作者简介: 施云芬 (1964—), 女, 教授, 主要研究方向为环境保护、材料腐蚀与防护。

**Biography:** SHI Yun-fen (1964—), Female, Professor, Research focus: the environmental protection, material corrosion and protection.

通讯作者: 谭雨清 (1964—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为轻化工程、防腐技术。邮箱: 591360642@qq.com

**Corresponding author:** TAN Yu-qing (1964—), Female, Master, Associate professor, Research focus: light chemical engineering, anticorrosion technology. E-mail: 591360642@qq.com

Through independent optimization experiments of sacrificial anode and applied current, the best sacrificial anode material and dimensions and the voltage of the applied current were found. Meanwhile, excellent quasi-solid electrolytes were prepared in order to provide a stable operating environment for the device and built a joint protection device which was to be applied in buried pipelines to realize effective protection. In the experimental part of the sacrificial anode, the magnesium material with the best condition of 5 cm×5 cm was selected by comparing the protection effect of the pipelines. The corrosion rate of the pipeline was  $2.936 \times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>), and the consumption rate of the anode was  $0.135 \times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>). The current generated could reach 0.113 A at most, and the current tended to 0.07 A when it was stable. In the experimental part of the applied current, through the comparison of the protection effect of the pipeline, the best condition was 1 V power supply voltage, the corrosion rate of the pipeline was  $2.150 \times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>) and the power consumption was the least. In the experimental part of quasi-solid electrolyte, the solvent, solute, gel and metal electrolyte were optimized to prepare a quasi-solid electrolyte with conductivity of 5.83 mS/cm and volatility less than 0.2%. The joint protection device was built under the optimal conditions. Compared with the traditional cathodic protection method, the consumption of the anode material was 1.875 g, and the anode consumption rate was  $0.123 \times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>). The consumption rate decreased by 10% and the corrosion rate of the pipeline was  $0.082 \times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>), reducing by about 300%. Thus, the power consumption during the protection process could be effectively reduced. The sacrificial anode and impressed current combined protection method can effectively protect the buried pipeline, and the protection index of the sacrificial anode and the applied current alone are obviously improved.

**KEY WORDS:** sacrificial anode; external current; quasi-solid electrolytes; joint protection; buried pipeline; corrosion rate

埋地输水管道长期受土壤中温度、酸度、杂散电流等一系列变化复杂的埋设条件影响,管道外部的腐蚀极易加速,使用寿命随之缩短<sup>[1-2]</sup>。阴极保护技术是目前较为行之有效的防腐措施。阴极保护的方法可以分为两大类:外加电流法和牺牲阳极法<sup>[3-4]</sup>。两种方法在原理上相似,均为集聚被保护金属表面的电子来降低该金属的腐蚀电位<sup>[5-6]</sup>。外加电流法通过将外电源负极与所要保护的金属相连接,辅助阳极与电源正极相接,从而构成通路,为金属提供保护电流。该方法的优点在于保护电流大小可调,保护装置寿命长,环境电阻率限制作用小等<sup>[7-9]</sup>。由于管道施工工期长,阴极保护工程不能与主体工程同时进行,埋地管道工程结束后,阴极保护工程才能开始施工,增大了施工量和周期。针对漏点频发的老旧管道,增加阴极保护工程更加困难。牺牲阳极法则采用将电位更负的金属材料与被保护金属连接在一起,依靠阳极溶解产生的电流使阴极表面得到保护<sup>[10-12]</sup>。牺牲阳极法较为明显的缺点在于阳极的电极电位需要保持足够的负电位才能够稳定,同时,阳极材料要保证溶解均匀,避免局部腐蚀的产生<sup>[13]</sup>。除了严格控制阳极成分外,还要选择土壤电阻率低的阳极床位置,避免造成欠保护现象。牺牲阳极法不用施加外加电源电压,电流分布均匀,具有自动调节能力,不会产生过保护现象,并且实施的工程也比较简便,但是保护范围小,且需消耗一定量的阳极材料,广泛应用于小型金属设备的阴极保护工程<sup>[14]</sup>。

为了解决这些问题,目前研究更多的是将阴极保护方法联合起来。2013年,徐明磊<sup>[15]</sup>等人对钢板桩码头临岸侧施用外加电流阴极保护,临海侧施用牺牲

阳极阴极保护,将两种阴极保护方法相联合,验证了联合保护方法的可行性,为牺牲阳极和外加电流阴极联合保护在其他钢材防腐措施中的应用提供了可靠依据。2015年,周兰<sup>[16]</sup>等人对埋地钢质管道强制电流阴极联合保护进行了研究,通过同一排流设备对相同区域的不同管线进行统一保护,阴极保护系统中的接地装置作为唯一的阳极,多条埋地管线作为电化学电池的阴极,实现保护并达到节省电能消耗的目的。上述的联合保护是将阴极保护法的两大类分开进行保护,或者将其中一种保护方法与其他物理保护法相结合,并没有将两种阴极保护法相融合,也没有改变两种保护方法的本质缺点。

文中在传统阴极保护系统的基础上,充分利用牺牲阳极法和外加电流法的优点,设计出新型阴极保护工艺,搭建了新型阴极联合保护装置。该装置包括太阳能供电系统、外加电流系统和牺牲阳极系统。以外加电流为主,牺牲阳极为辅,太阳能电池板作为电源,利用恒电位仪给联合保护装置提供恒电位,用镁基阳极作为牺牲阳极,氢氧化锌作为保护装置中准固态电解质的主要成分。该装置对长输埋地管道阴极保护的过程中,在管道负极表面不断地有电子聚集,从而降低了埋地管线的腐蚀电位,达到保护的效果。此时牺牲阳极部分也在不断地溶解,利用其产生的阴极电流对管道也达到了保护的效果。在准固态电解质中,由于选用的镁阳极,开路电位比锌低。在碱性条件下,镁可以把锌从其化合物中置换出来,置换出来的锌粒游离在电解质中,可以与镁阳极形成一个小的原电池结构,释放电子,这样可以提高阳极材料的利用率及电流效率。

新型联合保护法可以降低牺牲阳极材料损失,解决牺牲阳极所带来的欠保护现象。同时,解决了外加电流法阴极保护工艺需要建设阴极保护站,铺设电缆,以及突然断电而失效的难题,降低了外加电流法所产生的杂散电流对埋地管道周围环境的影响。

## 1 试验

联合保护装置共分为三部分,分别是牺牲阳极、外加电流和准固态电解质。首先通过牺牲阳极阴极保护实验找出最佳的阳极材料及规格,其次通过外加电流阴极保护实验找出最佳的保护电压。然后通过准固态电解质的研究,找出最佳的配制条件,最后搭建联合保护装置。

### 1.1 材料

为了考察牺牲阳极材料及规格对管道保护的影响,实验选用锌、镁、铝阳极材料。其表面积均为  $25\text{ cm}^2$ ,厚度为  $2\text{ cm}$ ,规格尺寸分为以下三种: $4\text{ cm}\times 6.25\text{ cm}$ 、 $12.5\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 、 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 。为了考察外加电流的电压对管道保护的影响,实验选用  $5$ 、 $2$ 、 $1\text{ V}$  的电压等级。准固态电解质成分为碘单质、碘化钾、氢氧化钠、乙腈、硫酸锌、乙二醇和琼脂。埋地输水管道为 Q235 钢,阴极连接器为 Q235 钢,连接导线为电线,电解槽为有机玻璃槽。

### 1.2 牺牲阳极装置的设计

牺牲阳极装置如图 1 所示。装置中放置管道和阳极材料,用导线连接,使其构成回路,形成原电池。为了尽快考察阳极材料对管道的保护效果,将外径为  $25.06\text{ mm}$ 、内径为  $19.72\text{ mm}$ 、长  $50\text{ mm}$  的管道两端用塑料软管与水泵连接,管道内部通入自来水,模拟输水管道。将管道放置在  $10\%\text{NaCl}$  腐蚀溶液中,模拟管道外部的腐蚀情况,以缩短管道的腐蚀时间。每组实验反应时间为  $5\text{ h}$ ,每  $15\text{ min}$  记录一次电流。在实验开始之前,将管道表面锈迹用砂纸磨掉,以保证实验的最小误差。

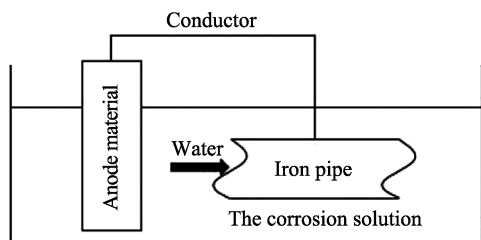


图 1 牺牲阳极装置  
Fig.1 Sacrificial anode device

### 1.3 外加电流装置的设计

外加电流装置如图 2 所示,将外径为  $25.06\text{ mm}$ 、

内径为  $19.72\text{ mm}$ 、长  $50\text{ mm}$  管道两端用塑料软管与水泵连接,管道内部通入自来水,模拟输水管道。腐蚀溶液同样采用  $10\%\text{NaCl}$  溶液。其中以不溶性物质石墨作为辅助阳极,管道作为阴极,进行外加电流装置的实验。实验采用直流电源供电,并采用万用表测量管道电极电位,电源电压为  $5$ 、 $2$ 、 $1\text{ V}$ 。反应时间为  $5\text{ h}$ ,每  $15\text{ min}$  记录一次管道电位。

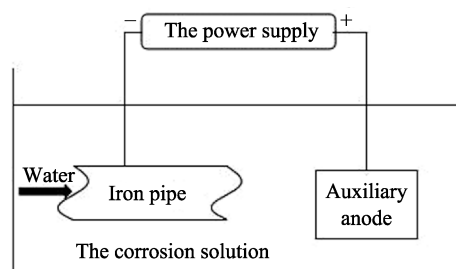


图 2 外加电流装置  
Fig.2 Applied current device

### 1.4 准固态电解质的制备

采用 KI 和  $\text{I}_2$  作为准固态电解质的溶质。因为 KI 在很多有机溶剂中都不易溶,所以采用乙二醇作为溶剂溶解 KI,用乙腈溶解  $\text{I}_2$ 。由于 KI 溶于乙二醇后产生碘离子,可以使  $\text{I}_2$  更易溶于乙腈。为了增加准固态电解质的导电性,将金属电解质加入上述溶液中,加热搅拌。完全溶解后,加入凝胶剂形成准固态电解质。

金属电解质选择 NaOH 和  $\text{ZnSO}_4$ ,主要是因为 NaOH 和  $\text{ZnSO}_4$  反应生成的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  胶体,使溶液更易形成准固态状。在通电或比锌更活泼的金属阳极存在的情况下,该电解质中的锌离子被置换出来,其以微小锌粒的形式分布在电解质中,作为金属电解质。锌粒拥有极大的比表面积,比阳极材料更容易发生氧化还原反应,与管道形成一个小的原电池,为阴极保护系统提供电子,进而保护管道,因此也提高了牺牲阳极材料的电流效率和准固态电解质的性能。

### 1.5 联合保护装置的设计

牺牲阳极和外加电流联合保护装置采用太阳能供电,不需要建阴极保护站、测试桩、长距离输电电缆。可以独立存在于野外,随时投入埋地管道阴极保护工程中。在夜晚或长期阴雨天气,蓄电池电量不足,太阳能不能提供足够的阴极保护电流时,牺牲阳极开始发挥作用,产生阴极保护电流,使管道继续保持被保护状态。准固态电解质能提高阳极材料的使用寿命,减少外界干扰。电解质的电导率高、挥发性低,拥有稳定的化学性质,不会因为气候变化和天气变化改变准固态电解质的导电性能,保证阴极设备电位长期稳定。

联合保护装置的设计构想如图 3 所示。太阳能电池板发出的电能储存在蓄电池中,用导线将蓄电池输

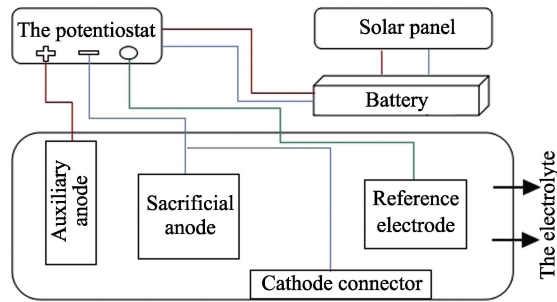


图 3 联合保护装置  
Fig.3 Combined protection device

出端连接到恒电位仪，恒电位仪正极连接辅助阳极，负极连接在牺牲阳极和阴极连接器上，恒电位仪的参比电极与饱和氯化钾参比电极连接。每一部分都用隔板隔开，将其装入 500 mm×500 mm×600 mm 聚四氟乙烯板制成的壳体中，并且内部充满准固态电解质。施工时只需将阴极连接器触点焊接在埋地管道上，就可实现阴极保护功能。

选择牺牲阳极实验、外加电流实验和准固态电解质实验的最佳条件，搭建成联合保护装置。联合保护实验时间为 10 h，分别为外加电流 5 h 和牺牲阳极 5 h，每 0.5 h 记录一次电流电位。当为牺牲阳极时，用万用表的红表头与阳极镁接触，万用表的黑表头与阴极管道接触，测量读数。当为外加电流时，读取恒电位仪参比电极数值，则为阴极连接器的电位。

1.6 腐蚀速率的计算

腐蚀速率按式（1）计算：

$$v = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t \cdot d} \tag{1}$$

式中： $v$  为腐蚀速率， $\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ ； $m_0$  为管道腐蚀前的质量， $\text{g}$ ； $m_1$  为管道腐蚀后的质量， $\text{g}$ ； $S$  为管道表面积， $\text{cm}^2$ ； $t$  为反应时间， $\text{min}$ ； $d$  为材料厚

度， $\text{cm}$ 。表面积由式（2）计算：

$$S = \pi D l \tag{2}$$

式中： $D$  为管道外径和内径之和， $\text{cm}$ ； $l$  为管道长度， $\text{cm}$ 。

1.7 阳极材料消耗速率的计算

分别计算 3 个实验组的钢管在不同材料保护下时，不同尺寸材料的消耗速率。消耗速率可由式（3）计算：

$$v_1 = \frac{m_2 - m_3}{S_1 t_1 d_1} \tag{3}$$

式中： $v_1$  为镁材料消耗速率， $\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ ； $m_3$  为镁材料反应前的质量， $\text{g}$ ； $m_2$  为镁材料反应后的质量， $\text{g}$ ； $S_1$  为镁材料接触面表面积， $\text{cm}^2$ ； $t_1$  为反应时间， $\text{min}$ ； $d_1$  为材料厚度， $\text{cm}$ 。

2 结果及分析

2.1 阳极材料对埋地管道牺牲阳极法防腐的影响

为了探究牺牲阳极材料类型、规格大小对阴极保护的影响，实验中采用镁阳极、铝阳极、锌阳极等 3 种不同规格的材料。每种材料的尺寸依次是 4 cm×6.25 cm、5 cm×5 cm、12.5 cm×2 cm，共计 9 种牺牲阳极材料作为研究对象。实验装置按照图 1 所示搭建。分别测量阳极材料减少量、管道减少量，计算阳极材料消耗速率和管道腐蚀速率，见表 1。

由表 1 可知，未实施阴极保护管道的腐蚀速率为  $3.810 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ ，明显大于实施阴极保护的管道，阴极保护效果很明显。在 Mg 阳极不同规格的实验中，5 cm×5 cm 的腐蚀速率最低，为  $2.936 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ ；在 Al 阳极不同规格的实验中，

表 1 不同规格阳极材料减少量、管道减少量、阳极材料消耗速率和管道腐蚀速率  
Tab.1 Reduction of anode materials of different specifications, pipeline reduction, anode material consumption rate and pipeline corrosion rate

Anode material	Specifications/cm	Reduction of anode material/g	Pipeline reduction/g	Anode material consumption rate / $(\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$	Pipeline corrosion rate / $(\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$
Magnesium	5×5	2.296	0.141	0.135	2.936
	4×6.25	2.708	0.155	0.183	3.012
	2×12.5	2.808	0.161	0.194	3.058
Aluminum	5×5	3.312	0.245	0.199	3.023
	4×6.25	2.591	0.201	0.145	3.052
	2×12.5	3.501	0.265	0.224	3.078
Zinc	5×5	2.812	0.242	0.148	3.056
	4×6.25	2.996	0.288	0.187	3.045
	2×12.5	3.105	0.301	0.194	3.072
Blank	—	—	0.203	—	3.810

5 cm×5 cm的腐蚀速率最低,为 $3.023\times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>);在 Zn 阳极不同规格的实验中,4 cm×6.25 cm的腐蚀速率最低,为 $3.045\times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>)。只有 Zn 阳极的最佳规格是4 cm×6.25 cm,其腐蚀速率与5 cm×5 cm规格 Zn 阳极的腐蚀速率相差无几。说明在等表面积相同材质的情况下,长宽比越接近于1,其管道的腐蚀速率越低,保护效果越好。在相同规格的不同材料中,Mg 阳极的腐蚀速率都是最低的。Mg、Al、Zn 阴极保护过程中的电流随保护时间的变化如图4所示。

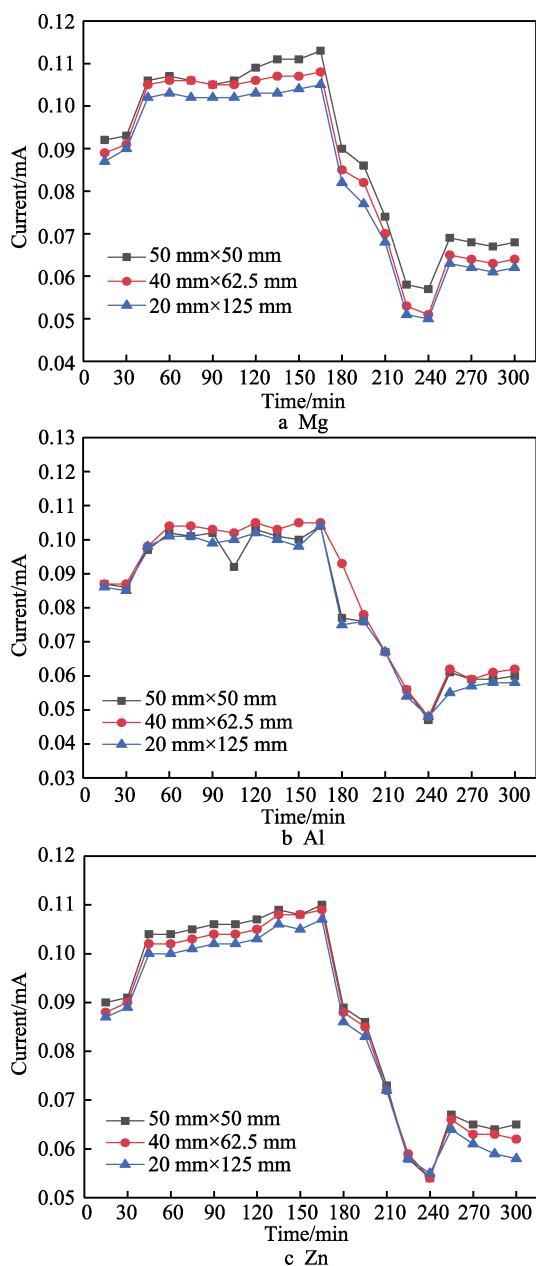


图4 镁、铝、锌阳极材料不同规格下保护电流曲线  
Fig.4 Protection current curves of magnesium, aluminum and zinc anode materials of different specifications

从图4可以看出,不同材料不同规格的阳极,其管道中的电流随保护时间变化的趋势都几乎一致。在

0~50 min 呈上升趋势,这说明构成原电池回路的牺牲阳极需要启动电流,在阳极表面发生氧化反应,形成金属离子。由于形成了极化现象,金属离子的扩散较为缓慢,并未形成稳定的原电池回路。在50~150 min 的区间内,电流趋于稳定,说明原电池回路趋于稳定,这时被保护管道表面有白色颗粒出现,证明阳极材料开始工作。在150~250 min,回路电流开始下降,说明管道表面被白色颗粒覆盖,原电池的组成发生了明显变化,因此电极电位发生了改变。最终达到的电流稳定在某一区间,这说明三种材料的三种不同规格都对管道实施了保护。在相同材料不同规格的比较中,可以发现5 cm×5 cm 的启动时间是最快的,同时也是最先趋于稳定的,其稳定电流也最大。因此,从上述计算管道的消耗速率以及启动时间和电流的大小可以得知,在牺牲阳极的阴极保护实验中,5 cm×5 cm 的镁材料更适合作为阳极材料。

## 2.2 电压对埋地管道外加电流法防腐的影响

本实验中对外加电流阴极保护进行了探究,分别考虑在输出电压量程为5、2、1 V 对管道实施保护,并与未保护的管道进行对比,外加电流实验按照图2搭建。在不同电压下,管道减少量和管道腐蚀速率见表2。

表2 不同电压下管道反应后腐蚀情况  
Tab.2 Corrosion situation after pipeline reaction at different voltages

The power supply voltage/V	5	2	1	0
Pipeline reduction/g	0.152	0.151	0.149	0.203
Pipeline corrosion rate /( $\times 10^{-3}$ mg·min <sup>-1</sup> ·cm <sup>-3</sup> )	2.280	2.220	2.150	3.810

由表2可以看出,保护电压为5、2、1 V 时,管道的减少量分别为0.152、0.151、0.149 g。通过计算,其管道腐蚀速率分别为 $2.280\times 10^{-3}$ 、 $2.220\times 10^{-3}$ 、 $2.150\times 10^{-3}$  mg/(min·cm<sup>3</sup>)。可以发现,不同外加电流条件下,管道减少量和管道腐蚀速率基本没有太大的变化。然而未施加电流保护的管道,腐蚀速率大约为其余实验组的2倍。说明三组不同保护电压下对管道的保护,均达到了要求。被保护管道电位随时间的变化如图5所示。

由图5可以看出,在三种不同电压情况下,被保护管道的电位在0~30 min 呈较陡的趋势减少。这是因为负极电子流出,使被保护管道的电位快速降低,是反应的启动过程。30~150 min 时,电位先是缓慢地上升,然后慢慢下降,产生一个在保护范围内的波动曲线,这是为了找到一个平衡的保护管道电位。在150 min 后,曲线趋于平稳,证明氧化还原反应达到了一个平衡状态,可以稳定地保护管道。这说明在施加电压后,三者均达到了有效的保护。通过计算管道



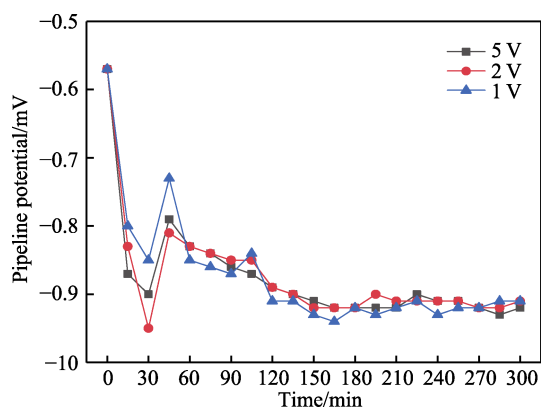


图 5 管道电位随时间的变化曲线  
Fig.5 Curve of pipeline potential over time

的腐蚀速率和观察管道的电位随时间变化的曲线可知, 5、2、1 V 的保护效果相差无几, 但是从节约能源的角度考虑, 采取施加 1 V 的电压作为电源供给即可。

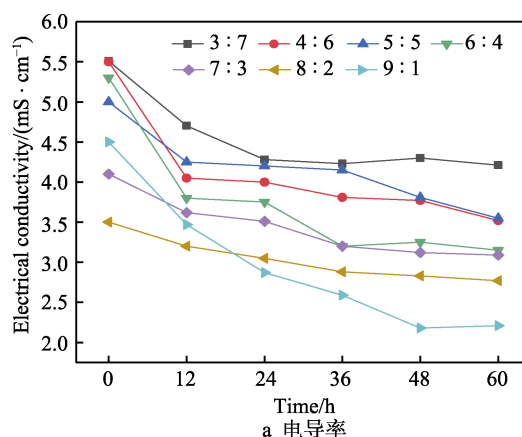
## 2.3 准固态电解质的制备

以溶剂的体积、溶质的配比、电解质的配比和凝胶剂的质量分数等为参量, 采用改变单一变量的方法, 制备最佳条件的准固态电解质。

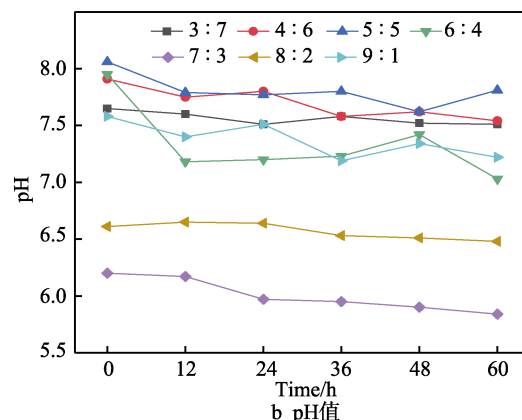
### 2.3.1 溶剂体积配比的影响

只改变乙二醇和乙腈的体积配比, 探究其对准固态电解质的影响。乙二醇和乙腈的体积配比为 1:9~9:1, 配制液态电解质的体积保持不变, 为 50 mL。KI 和  $I_2$  的质量不变, 分别是 3.34 g 和 0.668 g。再分别加入 0.2 g NaOH (0.1 mol/L) 和 0.805 g  $ZnSO_4$  (0.1 mol/L), 在 40 °C 下加热搅拌, 加入质量分数为 40% 的琼脂, 每 15 min 冷却一次, 待得到均匀不透明糊状物即可。每 12 h 测一次准固态电解质的电导率、pH 值和挥发度, 每组样品各测 6 组数据, 共计 60 h, 观察其变化规律, 如图 6 所示。

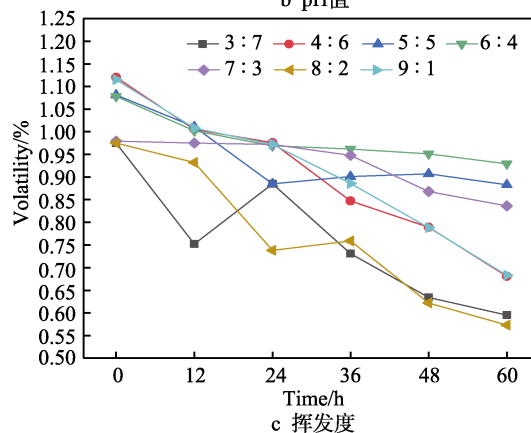
因为 KI 溶解性比较差, 所以当乙二醇与乙腈的配比低于 3:7 时, KI 无法完全溶解。从溶剂的不同配比下电导率、pH 值和挥发度的曲线对比可以看出, 制备的准固态电解质大部分是中性偏弱碱性, 而只有 7:3 和 8:2 时是偏弱酸性的。通过进一步实验发现, 在酸性条件下, 不能把准固态电解质中的锌置换出来, 并且为了保证最后准固态电解质中  $Zn(OH)_2$  的存在, 必须保证准固态电解质呈碱性。准固态电解质的挥发度都随时间的增长而减小, 而溶剂配比为 3:7 和 8:2 时, 曲线变化最快, 最后在 0.55% 左右。从电导率的曲线图可以看出, 当溶剂配比为 3:7 时, 电导率相对较高, 并且比较平稳, 随时间变化, 电导率下降幅度较小, 最高可达到 5.85 mS/cm, 最后可以稳定在 4.1 mS/cm。因此最佳溶剂乙二醇与乙腈的配比为 3:7。



a 电导率



b pH值



c 挥发度

图 6 溶剂的不同配比对电导率、pH 值和挥发度的影响  
Fig.6 Influence of different ratios of solvent on conductivity (a), pH value (b) and volatility (c)

### 2.3.2 凝胶剂质量分数的影响

确定溶剂的配比为 3:7, 在其他变量一定的条件下, 只改变加入琼脂的量, 来探究其对准固态电解质的影响。琼脂的质量分数指琼脂质量占电解质总质量的比例, 分别从 0 到 50%。实验步骤见 2.3.1。观察其变化规律, 如图 7 所示。

通过图 7 的曲线分析可知, 所有的电解质都是偏弱碱性的, 而液态电解质的挥发度比准固态电解质大 3 倍。说明液态电解质是极易挥发的, 虽然电导率较高, 但随着液体的挥发, 电导率明显下降。随着琼脂质量分数的增加, 挥发度明显下降, 但是电导率也随

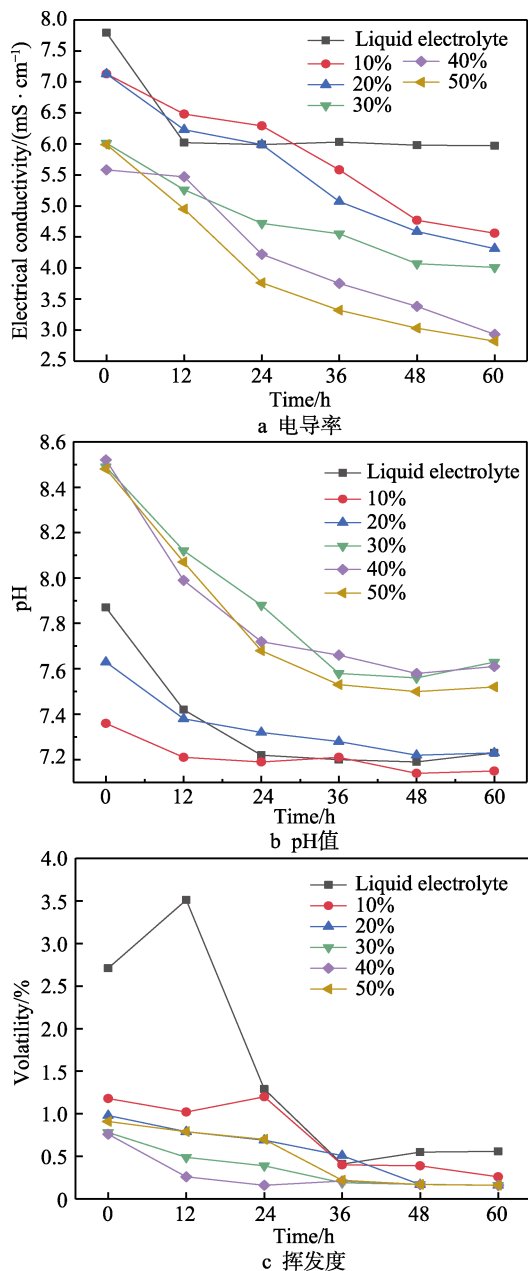


图 7 凝胶剂的质量分数对电导率、pH 值和挥发度的影响  
Fig.7 Effect of gel mass fraction on conductivity (a), pH value (b) and volatility (c)

之下降。不同质量分数琼脂所形成的准固态电解质的状态也不太一样。在相同的条件下, 10%和 20%琼脂的准固态电解质状态相对来说接近于液态电解质, 不符合要求, 而 40%和 50%琼脂的准固态电解质电导率偏低。因此选择琼脂质量分数为 30%的准固态电解质, 60 h 后的电导率为 4.31 mS/cm。

### 2.3.3 电解质质量的影响

确定溶剂的配比为 3 : 7, 琼脂的质量分数为 30%, 在其他变量一定的条件下, 改变加入电解质的量, 探究其对准固态电解质的影响。先改变加入碘单质的浓度, 即碘化钾与碘单质浓度比分别为 1 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1。选取的依旧是 50 mL

液态电解质, 保持碘化钾浓度 0.5 mol/L 不变, 分别改变碘单质浓度配制电解质溶液。实验步骤见 2.3.1。观察其变化规律, 如图 8 所示。

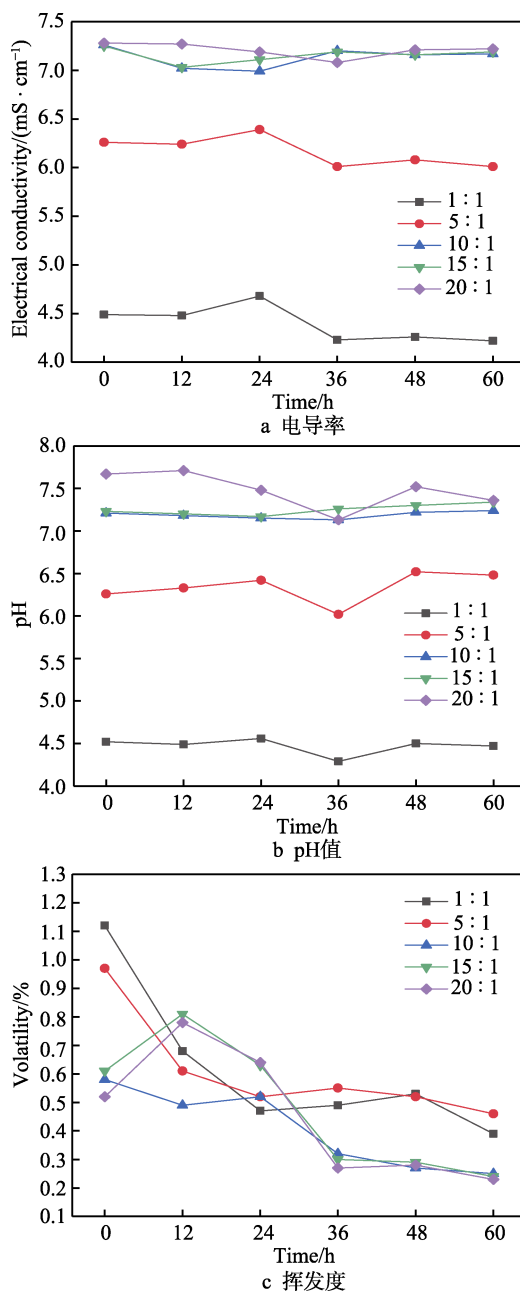


图 8 电解质的配比对电导率、pH 值和挥发度的影响  
Fig.8 Influence of electrolyte ratio on conductivity (a), pH value (b) and volatility (c)

由图 8 可以看出, 在碘化钾与碘单质浓度比为 10 : 1、15 : 1、20 : 1 时, 电解质是偏弱碱性的, 而电导率都比较大, 可以达到 7.1 mS/cm 以上, 挥发度都可以稳定在 0.3% 左右。说明在电解质配比大于 10 : 1 时, 其电导率、pH 和挥发度的指标都相差无几, 从节省药品的角度看, 最终选择 10 : 1 的电解质配比。

上述实验只改变了碘单质对准固态电解质的影

响, 还要考察 KI 对准固态电解质的影响。重复上述实验, 只改变碘化钾的浓度, 分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mol/L, 观察其电导率、pH 值和挥发度的规律, 如图 9 所示。

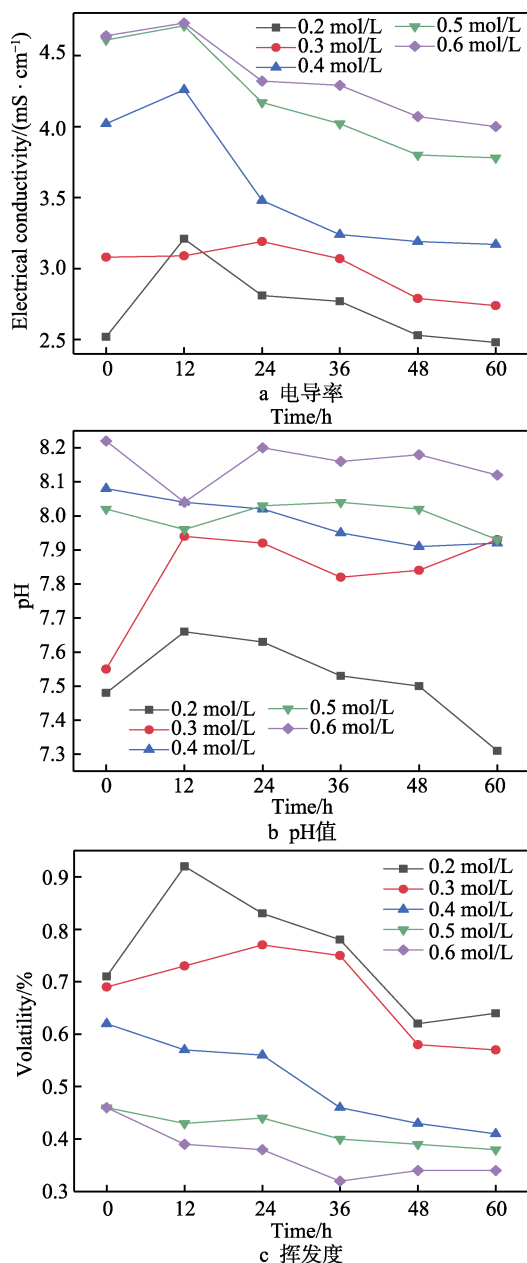


图 9 KI 的浓度对电导率、pH 值和挥发度的影响  
Fig.9 Influence of KI concentration on conductivity (a), pH value (b) and volatility (c)

由图 9 可以看出, 所有 KI 浓度的 pH 值都是偏碱性的, 电导率都随着时间的增长而减小。随着 KI 浓度的提高, 电导率明显上升, 达到 0.5 mol/L 时, 电导率趋于稳定。随着时间的增加, 电导率下降得比较慢, 最后趋于稳定, 可以达到 4.0 mS/cm 以上, 并且其挥发度也比较低。基于节省药品的考虑, 最终采用 0.5 mol/L 的 KI 浓度即可。

## 2.3.4 金属电解质配比的影响

根据上述实验, 溶剂乙二醇和乙腈的体积比为 3 : 7, 琼脂的质量分数为 30% 的情况下, 选择碘单质的浓度为 0.05 mol/L, 碘化钾浓度为 0.5 mol/L, 在其他变量一定的条件下, 改变加入金属电解质 NaOH 和 ZnSO<sub>4</sub> 的比例, 探究金属电解质的配比对准固态电解质的影响。金属电解质 NaOH 和 ZnSO<sub>4</sub> 分别为 5 : 1、4 : 2、3 : 3、2 : 4、1 : 5。实验步骤见 2.3.1。观察其变化规律, 如图 10 所示。

从图 10 可以看出, 随着 NaOH 投加比例的增大, 准固态电解质 pH 值由酸性变为碱性, 而电导率则是

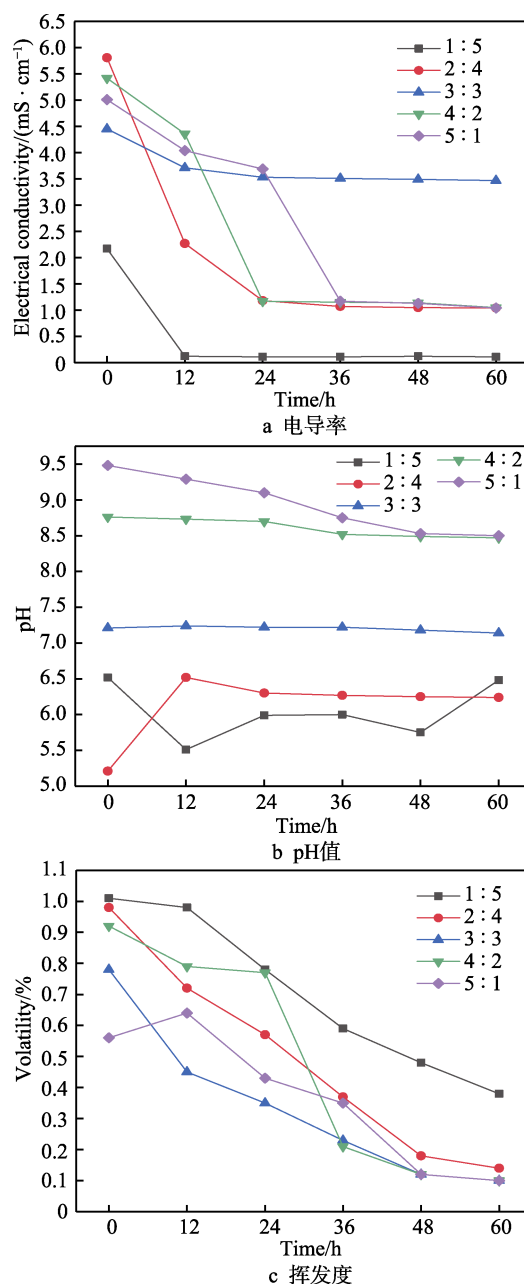


图 10 金属电解质的配比对电导率、pH 值和挥发度的影响  
Fig.10 Influence of metal electrolyte ratio on conductivity (a), pH value (b) and volatility (c)



一直增加。随着时间的增加,不同金属电解质配比电导率逐渐下降。60 h 后,随着金属电解质比例的增大,电导率先上升后下降。只有 3:3 时下降缓慢,最终稳定在 3.2 mS/cm 左右,并且其挥发度低于 0.2%,满足实验要求。

### 2.3.5 准固态电解质的性能测试

选择乙二醇和乙腈配比(体积比)为 3:7,碘化钾和碘单质的浓度分别为 0.5 mol/L 和 0.05 mol/L,金属电解质的比例为 3:3(分别为 0.3 mol/L),在 40 °C 下加热搅拌,加入质量分数为 30%的琼脂,最终制成的准固态电解质。60 h 后,测其电导率,稳定在 5.83 mS/cm 左右,挥发度小于 0.2%,显碱性。通过红外检测仪检测其成分,如图 11 所示。

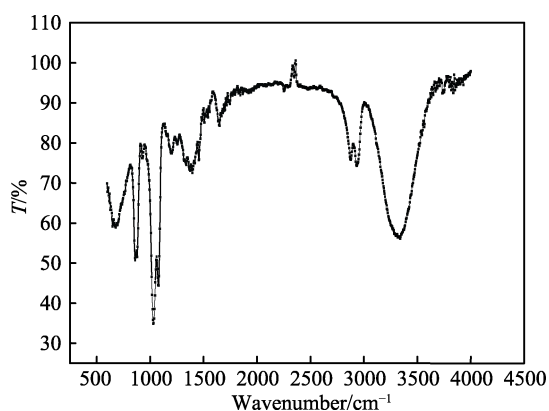


图 11 准固态电解质的红外光谱  
Fig.11 Infrared spectrogram of quasi-solid electrolyte

根据图 11 中数据所示,在 1087~1037  $\text{cm}^{-1}$  以及 846~768  $\text{cm}^{-1}$  显示两处双峰,这是两性  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  羟基振动的吸收频率,说明准固态电解质中有稳定的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  存在。准固态电解质的红外光谱图中,在官能团区出现了 3239  $\text{cm}^{-1}$  和 1626  $\text{cm}^{-1}$  两处强吸收峰。其中 3239  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为产物结晶水或两性氢氧化物羟基的伸缩振动频率,而 1626  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 键弯曲振动吸收峰,说明准固态电解质中有大量的羟基存在,保证了电解质的碱性环境。

## 2.4 联合保护装置搭建

通过牺牲阳极、外加电流和准固态电解质的单独实验,确定了牺牲阳极为 5 cm×5 cm 的镁阳极,外加电流的有效保护电压为 1 V。准固态电解质溶剂比为 3:7,碘化钾和碘单质的浓度分别为 0.5 mol/L 和 0.05 mol/L,金属电解质的比例为 3:3,分别为 0.3 mol/L,琼脂质量分数为 30%。按照图 3 搭建联合保护装置,测量其相关指标见表 3。

表 3 中列出了在相同运行周期中,联合保护管道腐蚀和镁阳极消耗的相关速率,其中管道腐蚀速率为  $0.82 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ 。相对于单一的牺牲阳极阴极保护法(腐蚀速率  $2.936 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ )以及外加

表 3 管道和镁在联合保护后质量减少量和相关速率  
Tab.3 Mass reduction and correlation rate of pipeline and magnesium under combined protection

Parametric	Magnesium	The pipe
Mass reduction/g	1.875	0.047
Pipeline corrosion rate $/(\times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.123	0.82

电流阴极保护法(腐蚀速率  $2.150 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{min} \cdot \text{cm}^3)$ ),明显发现联合保护装置可以有效地减缓管道腐蚀的速率。相对牺牲阳极法,管道腐蚀速率降低了 70%~80%;相对外加电流法,腐蚀速率降低了 60%~70%。

在电源电压为 1 V 的情况下,联合保护时,管道电位随时间的变化如图 12 所示。可以看出,30~330 min 区间内,管道电位趋于稳定,平均保持在 -1.03 V 左右。这说明在该区间内,主要是由外加电流法提供的稳定保护。随着时间的推移,在 330~600 min 区间内,管道电位趋于一种跳跃式的模式,说明该区间内是由牺牲阳极起到主要作用。

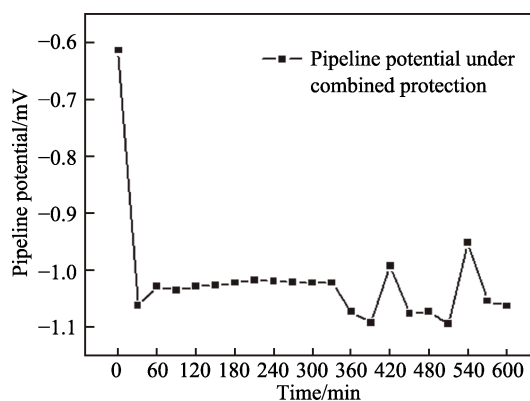


图 12 联合保护时的管道电位曲线  
Fig.12 Potential curve of pipeline under combined protection

对整个联合装置在运行之后的数据进行处理,并且加以分析,可以发现,管道一直处于被保护的状态。此联合保护装置实验中,对比单独牺牲阳极,管道腐蚀速率下降了 70%~80%,镁阳极的消耗速率下降了 10%。对比外加电流法,管道腐蚀速率也下降了 60%~70%。此联合保护实验对比牺牲阳极实验和外加电流实验来看,不仅电源的输出时间较少,管道的腐蚀速率也小很多。准固态电解质中的锌被置换出来,游离在电解质中,而这些锌粒的比表面积比较小,可以形成一个小的原电池结构,持续为管道提供保护。这样不但降低了电能的消耗,而且减少了阳极的消耗速率,增加其寿命,在准固态电解质中形成了一个循环利用的过程。因此,新型联合保护法不仅达到了一种有效的保护,还节约了能源,节省了相关的开支。说明相对于单一的牺牲阳极装置和外加电流装置,联合保护装置的搭建以及运行有非常明显的优势。

### 3 结论

1) 在牺牲阳极实验中,通过不同材料及不同规格阳极的比较发现,对于相同材料不同规格的阳极,其保护的启动时间不同,5 cm×5 cm 尺寸的阳极启动时间是最快的。在相同规格不同材料的比较中,镁材料的保护电流最大。在相同截面积的情况下,本身的消耗速率最低,所以 5 cm×5 cm 的镁材料较为合适。

2) 在外加电流实验中,通过 5、2、1 V 直流电源输出电压下的测试情况来看,三种不同电压保护的管道保护效果相差不多。由于本实验对于 Q235 管道的研究只模拟了一个点,所以对于实际工程中的长输埋地输水管道来看,每个点所需的电压不用太多。从节能减耗方面来说,1 V 的电源电压较为合适。

6) 在制备准固态电解质的实验中,通过优化溶剂、溶质、凝胶剂的质量分数和金属电解质的配比,制备出的准固态电解质的电导率稳定在 5.83 mS/cm 左右,挥发度小于 0.2%,有稳定的 Zn(OH)<sub>2</sub> 存在。

4) 通过此次联合保护效果以及数据可知,该设计无论从原理上,还是从搭建上,都较为合理。其中镁阳极消耗速率下降了 10%,管道的腐蚀速率下降了 70%。在运行模拟过程中,管道都达到了有效的保护,管道电位也处于被保护电位范围以内。

### 参考文献:

- [1] 万冰华,费敬银,王少鹏,等.牺牲阳极材料的研究、应用及展望[J].材料导报,2010,24(19): 87-93.  
WAN Bing-hua, FEI Jing-yin, WANG Shao-peng, et al. Research application and prospect of sacrificial anode materials[J]. Materials review, 2010, 24(19): 87-93.
- [2] 张万友,王鑫焱,郝丽娟,等.阴极保护技术中牺牲阳极材料的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2013,25(5): 420-424.  
ZHANG Wan-you, WANG Xin-yan, XI Li-juan, et al. Research progress of sacrificial anode materials in cathodic protection technology[J]. Corrosion science and protection technology, 2013, 25(5): 420-424.
- [3] 孙波浪.阴极保护技术在埋地管道中的应用[J].石油和化工设备,2011,14(7): 65-66.  
SUN Bo-lang. Application of cathodic protection technology in buried pipelines[J]. Petroleum and chemical equipment, 2011, 14(7): 65-66.
- [4] 熊娟,郑兴文,张文艳.西南地区某输油管道外腐蚀分析[J].表面技术,2014,43(4): 59-63.  
XIONG Juan, ZHENG Xing-wen, ZHANG Wen-yan. Analysis on the external corrosion for an oil pipeline in south-west China[J]. Surface technology, 2014, 43(4): 59-63.
- [5] 张攀峰,於孝春.强制电流阴极保护管线系统的 ANSYS 仿真技术研究[J].腐蚀与防护,2011,32(2): 146-149.  
ZHANG Pan-feng, YU Xiao-chun. ANSYS simulation of buried pipelines under DC stray current condition[J]. Corrosion and protection, 2011, 32(2): 146-149.
- [6] 念大海.阴极保护技术应用现状分析[J].石油和化工设备,2012,15(11): 68-69.  
NIAN Da-hai. Analysis of current application of cathodic protection technology[J]. Petroleum and chemical equipment, 2012, 15(11): 68-69.
- [7] 徐凌宇.外加电流阴极保护电源的改进与优化[D].上海:东华大学,2016.  
XU Ling-yu. Improvement and optimization of external current cathode protection power[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [8] 翟东,刘振国,李连红,等.外加电流阴极保护技术在海水管线防腐中的应用[C]//2010年度海洋工程学术会议论文集.广州:中国造船工程学会,2010.  
ZHAI Dong, LIU Zhen-guo, LI Lian-hong, et al. Application of external current cathodic protection technology in corrosion prevention of sea water pipeline[C]//2010 Annual symposium on marine engineering. Guangzhou: The Chinese Society of Naval Architects and Marine Engineers, 2010.
- [9] 刘志勇,胡建朋,胡山山,等.304不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J].表面技术,2015,44(3): 10-20.  
LIU Zhi-yong, HU Jian-peng, HU Shan-shan, et al. Stress corrosion behavior of 304 stainless steel in simulated deep and shallow seawater environments[J]. Surface technology, 2015, 44(3): 10-20.
- [10] ORFEI L H, SIMISON S, BUSALMEN J P. Stainless steels can be cathodically protected using energy stored at the marine sediment/seawater interface[J]. Environmental science & technology, 2006, 40(20): 6473-6478.
- [11] BOGUSLAW P. Application of nickel-coated carbon fibre material in cathodic protection of underground-buried steel structures[J]. Corrosion science, 2009(51): 2605-2609.
- [12] 高佳伟,邢琳琳,唐德志,等.牺牲阳极截面形状对其服役性能的影响[J].腐蚀与防护,2015,36(3): 289-293.  
GAO Jia-wei, XING Lin-lin, TANG De-zhi, et al. Effects of the shape of the sacrificial anode section on its service performance [J]. Corrosion and protection, 2015, 36(3): 289-293.
- [13] 孙兆栋,杜敏,张静,等.316L不锈钢在海水中阴极极化行为的研究[J].材料科学与工艺,2011,19(1): 36-38.  
SUN Zhao-dong, DU Min, ZHANG Jing, et al. The cathodic polarization behavior of 316L stainless steel in sea water[J]. Materials science & technology, 2011, 19(1): 36-38.
- [14] ROUSSEAU C, BARAUD F, LELEYTER L, et al. Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 167(1): 953-958.
- [15] 徐明磊,周娟,覃兆海,等.牺牲阳极和外加电流阴极保护联合实施在钢板桩防腐中的应用[C]//第三届全国地下、水下工程技术交流会论文集.广州:施工技术编辑部,2013.  
XU Ming-lei, ZHOU Juan, QIN Zhao-hai, et al. Application of sacrificial anode and applied current cathode protection in corrosion prevention of steel column[C]//National underground and underwater engineering technical exchange meeting. Guangzhou: The Editorial of Construction Technology, 2013.
- [16] 周兰,陶文亮,李龙江,等.埋地钢质管道强制电流阴极联合保护研究[J].表面技术,2015,44(4): 118-122.  
ZHOU Lan, TAO Wen-liang, LI Long-jiang, et al. Study on combined protection of forced current cathode in buried steel pipeline[J]. Surface technology, 2015, 44(4): 118-122.