

氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的协同作用 对 Q235 钢腐蚀行为的影响

李松梅 王彦卿 刘建华 梁馨

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要: 采用失重法、交流阻抗测试和扫描电镜等手段研究了氧化亚铁硫杆菌 (*T.f*) 和氧化硫硫杆菌 (*T.t*) 的协同作用对 Q235 钢腐蚀行为的影响。结果表明, *T.f* 和 *T.t* 的协同作用加剧了 Q235 钢的均匀腐蚀速率, 混合菌体系中 Q235 钢的腐蚀失重远大于两种微生物单独存在体系。显微分析结果表明, *T.t* 体系中金属没有出现点蚀, 混合菌体系中 Q235 钢的点蚀坑较 *T.f* 体系中的小而浅, *T.t* 的存在降低了 Q235 钢的局部腐蚀。

关键词: 微生物腐蚀 氧化亚铁硫杆菌 氧化硫硫杆菌 交流阻抗 协同作用

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2009) 03-0182-05

1 前言

自 1947 年 Colmer 和 Hinkle 首次从煤矿酸性废水中分离得到氧化亚铁硫杆菌 (*T.f*) 和氧化硫硫杆菌 (*T.t*) 以来, 人们发现这两种菌具有很强的产酸特性, 同时引起了研究者的极大兴趣^[1]。*T.f* 和 *T.t* 同属于代谢硫的微生物, 它们有两个显著的特征: 自养性和耐酸性。自养性是指它们依靠无机物和水进行生长, 借助氧化元素 S 和还原硫化物生成 H_2SO_4 时释放能量, 将 CO_2 还原成细胞物质。它们可以在 pH 值为 1.5~4.5 的酸性环境生长, 有的特别甚至能在 pH 0.7 的酸性溶液中生存, 是迄今为止最耐酸的奇异生物。由于它们具有极高的耐酸性, 可以抑制不耐酸的微生物, 在实验条件下, 它们可以使溶液的 pH 值从 5 降到 0, 并可使溶液的 H_2SO_4 浓度达到 5%^[2,3]。关于 *T.f* 和 *T.t* 对金属腐蚀的影响, 国内外的学者都进行了大量的探讨, 但都集中在 *T.f* 和 *T.t* 单独存在时对金属的腐蚀作用, 两种微生物共同存在时的研究还未见报道, 但实际情况下两种微生物却经常混生在一起。本研究旨在探讨 *T.f* 和 *T.t* 以及两者共同存在时对 Q235 钢的腐蚀行为的影响, 研究 Q235 钢在 *T.f* 和 *T.t* 协同效应影响下的腐蚀机理。

2 实验方法

实验所用材料为 Q235 钢, 将其加工成电极

($\phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) 和带孔试片 ($20\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) 两种试样。试片用水砂纸打磨至 1000[#], 电极打磨至 1200[#], 用 75% 酒精消毒, 然后将试样放入无菌干燥箱中保存, 在实验前用紫外灯灭菌 30 min, 确保实验中无杂菌污染。

将 *T.f* 和 *T.t* 接种后液体培养至对数生长期后作为种子瓶, 冷冻保存。将种子瓶中的细菌活化后均取 5 mL 接种进培养基中, 放入 300 °C 的恒温培养箱中连续培养, 作为微生物腐蚀体系, 空白体系为无菌的培养基。培养基的成分如下: $(NH_4)_2SO_4$ 0.2 g/L, $CaCl_2$ 0.25 g/L, KH_2PO_4 3.5 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01 g/L, 硫粉 10 g/L, 培养基 pH 值为 3.0 左右。

电化学测试采用美国 PAR2273 电化学工作站。选用三电极体系, 工作电极为 Q235 钢, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为大面积铂电极。在自腐蚀电位下测量在空白体系和有菌体系中浸泡不同时间的电化学交流阻抗谱 (EIS)。激励信号为 5 mV 的正弦波, 测试频率范围为 5 mHz~100 kHz。

将上述已灭菌的带孔 Q235 钢片浸在刚刚接种微生物的培养基中, 每组 3 个平行试片, 20 d 后将其从腐蚀介质中取出, 用 JSM-5800 型扫描电子显微镜观察腐蚀产物的形貌和去除腐蚀产物后试片的表面形貌。彻底去除腐蚀产物后的试样用失重法计算腐蚀平均腐蚀速率。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀失重

Q235 钢在 *T.f*、*T.t* 以及 *T.f* + *T.t* 混合菌体系中

定稿日期: 2008-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50571003)

作者简介: 李松梅, 女, 1964 年生, 教授, 研究方向为电化学、金属腐蚀与防护

通讯作者: 李松梅, E-mail: songmei_li@buaa.edu.cn

浸泡不同天数后用失重法计算出平均腐蚀速率, 结果见表 1。可知, 混合菌体系中金属的平均腐蚀速率最大, 其次是 *T.f* 体系, *T.t* 体系中的平均腐蚀速率最小。通过对比可以看出, 在 2 d、5 d、10 d 时 Q235 钢在混合菌体系中的腐蚀速率大致与在 *T.f* 和 *T.t* 中浸泡相同时间腐蚀速率的总和相当, 但

Table 1 Average corrosion rate of steel Q235 in different corrosion system ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)

system	2 d	5 d	10 d	20 d
<i>T.t</i>	21.292	50.404	97.029	121.667
<i>T.f</i>	24.638	55.663	100.983	132.313
<i>T.t+T.f</i>	42.583	101.288	196.796	264.321

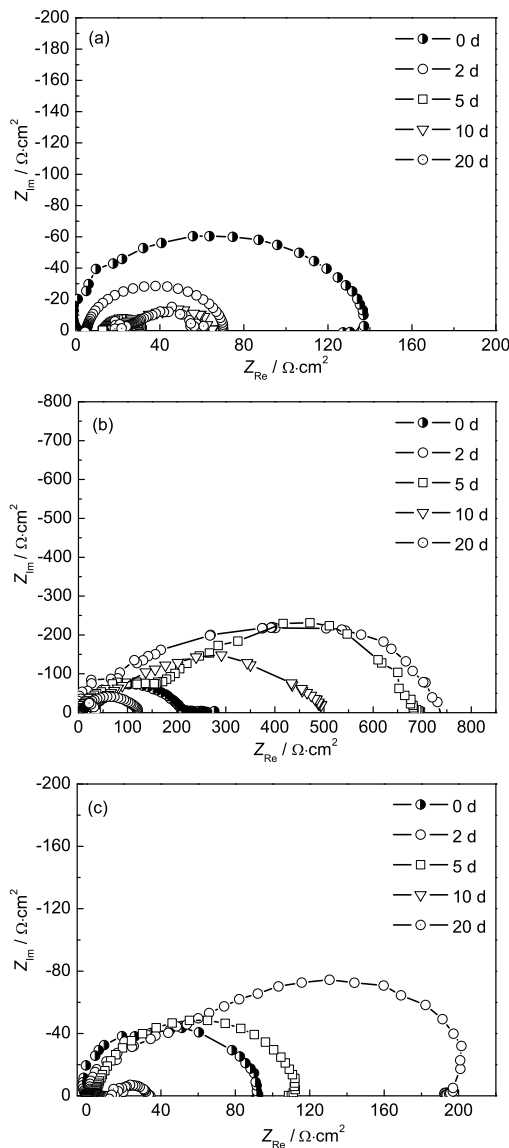


Fig.1 Nyquist plots of steel Q235 after different days of exposure in the different systems
(a) *T.f* system, (b) *T.t* system,
(c) *T.f* - *T.t* mixed colonies system

延长浸泡时间 20 d 时混合菌体系的腐蚀速率大于两个单菌体系的腐蚀速率之和, 这说明, 在两种微生物的协同作用下, Q235 钢的腐蚀加剧。

3.2 电化学阻抗谱

Q235 钢在三个腐蚀体系中分别浸泡 0 d、2 d、5 d、10 d 和 20 d 后的 EIS 谱 (图 1) 呈现, 在 *T.f* 中 (图 1a) 浸泡不同天数的阻抗谱均出现一个容抗弧, 而在 *T.t* 中 (图 1b) 浸泡 5 d 和混合菌中 (图 1c) 浸泡 2 d 的 Nyquist 图的高频区和低频区各呈现一明显的容抗弧, 这样的频谱特征可以用图 2a 所示的等效电路来拟合, 其余的频谱特征可用图 2b 所示等效电路来拟合。在高频区出现容抗弧可能与腐蚀产物层的形成有关^[4]。低频区容抗弧的形成可能是由于胞外聚合物层和生物膜的生长趋于稳定。*T.f* 体系中没有明显的第二个容抗弧的出现可能是由于该体系中金属的腐蚀较为严重, 腐蚀产物的产生和生物膜的形成过程同时交互进行, 形成了一个疏松的腐蚀产物和有机分泌物杂合的层。

采用等效电路进行解析得到的各等效电路的参数值列于表 2, 其中 R_s 为溶液电阻, C_d 为双电层电容, R_t 为电荷传递电阻, C_{da} 为生物膜电容, R_{da} 为生物膜电阻。从表中可以看出, 单种菌和多种菌条件下的 R_t 值和 C_d 值 (包括 C_{da} 值) 都存在着较大的差别, 这表明不同微生物存在条件下的成膜过程和机制存在着明显的差异。将浸泡在混合菌液中的 Q235 钢电极的阻抗值与两个单种菌体系相比较可知, 在浸泡的 2 d、5 d、10 d、20 d 时, Q235 钢电极的总阻抗值 ($R_t + R_{da}$) 均比在 *T.t* 中浸泡同样天数的总阻抗值小, 混合菌体系中 Q235 钢腐蚀较为严重; 与

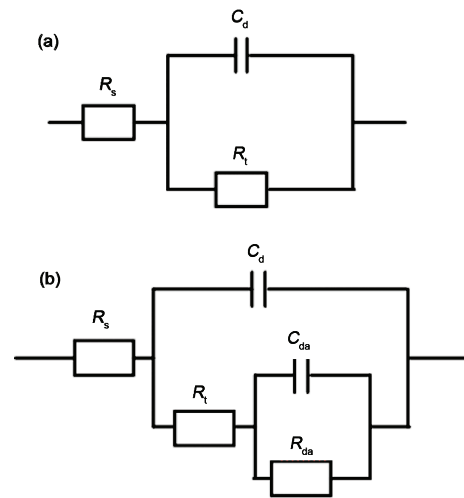


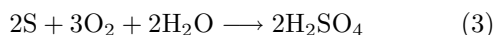
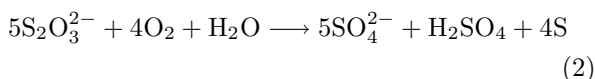
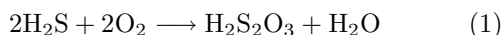
Fig.2 Equivalent circuit model for different system
(a) after 5 days exposure in the *T.t* solutions and 2 days exposure in the *T.t* - *T.f* mixed colonies solutions; (b) other conditions of exposure in bacteria solutions

Table 2 Parameters values for each element in the equivalent circuit model

systems	time/d	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_{da}/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{da}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	error/%
<i>T.f</i> system	0	26.190	0.1414	109.900	—	—	3.58
	2	5.348	0.0744	62.330	—	—	3.30
	5	13.680	0.2744	16.910	—	—	4.17
	10	47.150	0.1386	20.650	—	—	2.14
	20	39.280	0.0121	18.900	—	—	3.13
<i>T.t</i> system	0	21.990	0.8527	193.900	—	—	3.90
	2	20.290	0.2144	673.800	—	—	6.32
	5	35.420	0.2223	153.100	0.4163	385.8	8.20
	10	27.740	0.6046	468.600	—	—	3.08
	20	20.710	0.6985	94.520	—	—	2.91
<i>T.t</i> - <i>T.f</i> mixed colonies system	0	10.740	0.0002	80.120	—	—	2.33
	2	1.721	0.0001	44.360	0.4033	152.9	1.21
	5	21.450	0.9453	94.900	—	—	3.23
	10	0.001	0.0001	25.660	—	—	3.22
	20	2.186	0.0001	38.310	—	—	2.78

T.f 体系相比, 0 d~5 d 时混合菌体系的阻抗值较大, 但随着浸泡时间的延长, 在 10 d、20 d 时混合菌体系中的阻抗值明显小于 *T.f* 体系, 混合菌新陈代谢过程产生的侵蚀性物质极大地改变了金属表面腐蚀产物膜和生物膜的电阻, Q235 钢在混合菌中的腐蚀程度加剧; 以上的分析说明说明两种微生物之间存在明显的协同作用并导致 Q235 钢的腐蚀加剧。

普遍认为 *T.t* 和 *T.f* 代谢过程中可将 S 元素和还原性硫化物氧化成 H_2SO_4 , 它的生化过程如下^[5,6]



由上述反应可以看出 *T.t* 和 *T.f* 代谢过程中产生了大量的 H_2SO_4 , H_2SO_4 浓度甚至可占介质含量的 10%~20%, 具有严重的腐蚀作用^[7]。*T.f* 在含 S 培养基上不丧失利用亚铁化合物的能力, 在含 Fe 培养基上长期培养也不丧失氧化硫化物的能力^[8], 因此 *T.f* 不但能把 S 氧化成 H_2SO_4 , 还可以把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 而后生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。在混合菌体系中 Q235 钢的腐蚀是由 *T.t* 和 *T.f* 的联合生命活动引起的。而在有 H_2SO_4 存在的情况下, *T.f* 代谢生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将和 H_2SO_4 反应生成 FeSO_4 , 使体系中 H_2SO_4 浓度的降低, 但与此同时可促进反应的进行, 因此随着浸泡时间的增加, 在混合菌的协同作用下体系中金属的腐蚀速率大于两种微生物单独存在时的总和。

3.3 腐蚀产物的形貌

图 3 是 Q235 钢在 *T.f* 体系、*T.t* 体系和 *T.t* - *T.f* 混合菌体系中浸泡 20 d 后的腐蚀产物表面形貌。在

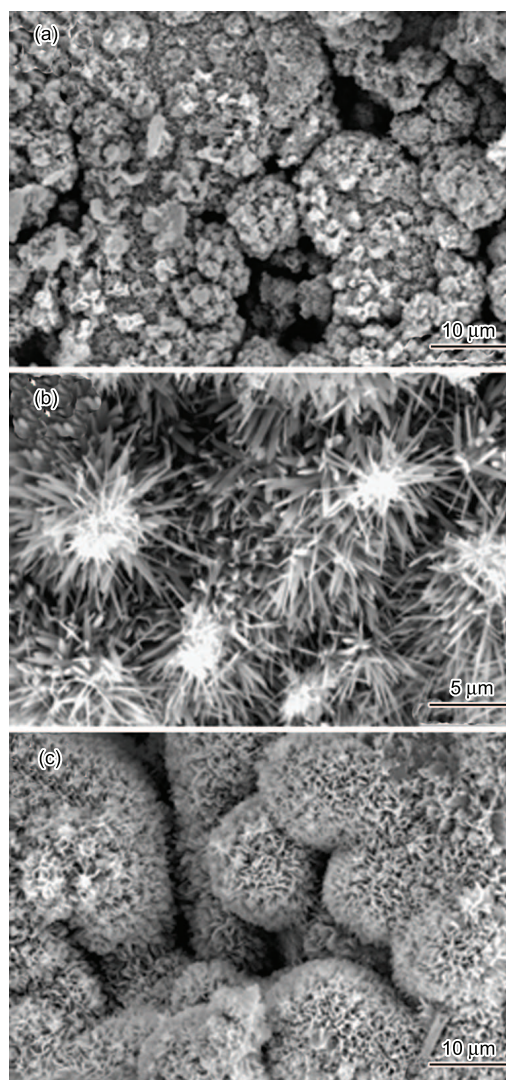


Fig.3 Corrosion product of steel Q235 in different systems for 20 d (a) *T.f* system (b) *T.t* system (c) *T.t* - *T.f* mixed colonies system

T.f 体系中的腐蚀产物呈碎屑状, 且分布不均匀, 有较大的孔洞出现 (图 3a), 这为浓差电池的形成提供了条件; *T.t* 体系中的腐蚀产物呈竹叶状, 叶与叶之间互相搭接, 间隙较小且致密 (图 3b); 而混合菌体系中腐蚀产物团聚成球状, 球与球之间疏松堆积 (图 3c), 这为氧气到达基体表面加速基体金属的腐蚀提供了通道。由失重数据和 EIS 谱的测试结果可知, Q235 钢在 *T.t* 体系中 Q235 钢的腐蚀速率最小, 有 *T.f* 体系中的次之, 在混合菌体系中的腐蚀最为严重。以上分析说明金属的微生物腐蚀与基体表面腐蚀产物膜的致密度和完整性有很大的联系, 在 *T.t* 中形成完整致密的生物膜抑制腐蚀进程, 在 *T.f* 和混合菌体系中形成的疏松不完整的生物膜则使腐蚀加剧。

3.4 腐蚀形貌观察

图 4 为 Q235 钢试样在 *T.t*、*T.f* 和混合菌体系

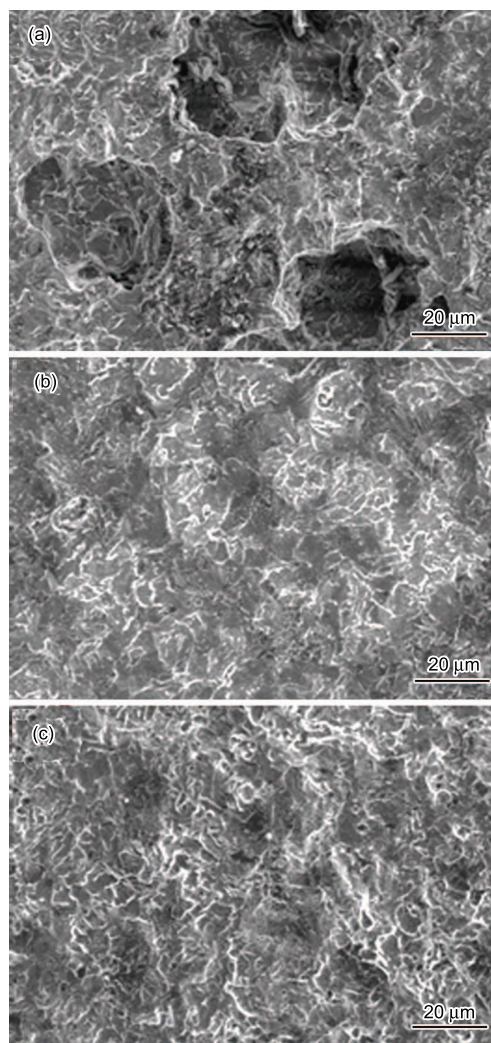


Fig.4 SEM morphologies of steel Q235 after 20 days exposure in different systems
(a) *T.f* system, (b) *T.t* system,
(c) *T.f-T.t* mixed colonies system

中浸泡 20 d 后去除腐蚀产物的表面形貌。

可以看出, 在 *T.f* 溶液中 Q235 钢表面发生了明显的点蚀, 点蚀坑大而深 (图 4a); 在 *T.t* 溶液中试样表面则比较平整, 无明显局部腐蚀发生 (图 4b); 当 *T.f* 和 *T.t* 共同存在时, 试样表面密布针尖大小的点蚀坑 (图 4c), 与 *T.f* 体系中的点蚀坑相比明显减小, 蚀坑深度也减小, 但由失重实验结果可知, 混合菌体系中试样的平均腐蚀速率最大, 这说明, 在 *T.f* 和氧化硫硫杆菌的协同作用下, Q235 钢局部腐蚀程度减小, 但均匀腐蚀程度加剧。

4 结论

(1) *T.f* 和 *T.t* 的协同作用加剧了 Q235 钢的腐蚀, 随着浸泡时间的延长混合菌体系 Q235 钢的平均失重速率大于两个单种菌体系。

(2) 由电化学阻抗谱的测试结果可知, 在混合菌体系中浸泡实验 10 d 后 Q235 钢的阻抗值急剧减小, 腐蚀速率分别大于 *T.f* 和 *T.t* 单种菌体系。

(3) 显微观察结果表明, Q235 钢在 *T.t* 体系中表面没有明显的局部腐蚀的发生; 在 *T.f* 体系中发生了严重的点蚀, 点蚀坑大而深; 而混合菌体系中的点蚀坑则小而浅, *T.t* 的存在减弱了其局部腐蚀。

参考文献

- [1] Shen L, Zhang Z L, Jia X S. Study on the mechanisms of sodium thiosulfate by *Thiobacillus Ferrooxidans* and *Thiobacillus Thiooxidans*[J]. *Acta Sci. Circumstantiae*, 2006, 26(12): 2000-2007 (in Chinese)
(沈镭, 张再利, 贾晓珊. 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌对硫代硫酸钠的代谢机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(12): 2000-2007)
- [2] Jiang G F, Liu Y J, Le Z G. Advances in *Thiobacillus Thiooxidans*[J]. *J. Biology.*, 2005, 22(1): 11-16
(姜国芳, 刘亚洁, 乐长高. 氧化硫硫杆菌的研究进展 [J]. *生物学杂志*, 2005, 22(1): 11-16)
- [3] Zhao S H, Huang Y, Sun J Z, et al. The source of acid contained in the water of storage tank bottom and its harmful effect on jet fuel [J]. *Pet. Proc. Petrochem.*, 2001, 32(1): 58-60
(赵升红, 黄毅, 孙建章等. 储油罐底水含酸及对喷气燃料性能的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2001, 32(1): 58-60)
- [4] Gonzalez J E G, Santana J F H, Mirza-Rosca J C. Effect of bacterial biofilm on 316 SS corrosion in natural seawater by EIS[J]. *Corros. Sci.*, 1998, 40 (12): 2141-2154
- [5] Xu W Y. Microorganism of corrosion metals [J]. *J. Microbiol.*, 1986, 6(3): 64-66
(徐文玉. 腐蚀金属的微生物 [J]. *微生物学杂志*, 1986, 6(3): 64-66)
- [6] Li H X, Qiu G Z, Hu Y H, et al. Electrochemical behavior of chalcopyrite in present of the *Thiobacillus Ferrooxidans*[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. Chin.*, 2006, 16(5):

- 1240-1245
- [7] Lai C X. Microbiologically influenced corrosion and its control[J]. Total Corros. Control, 2001, 15(4): 12-15
(赖春晓. 微生物腐蚀及其控制 [J]. 全面腐蚀控制, 2001, 15(4): 12-15)
- [8] Breed R E, Gibbons N E. Bergey' s Manual of Determinative Bacteriology (The 8th edition)[M]. Beijing: Science Press, 1984: 631-638
(R. E. 布坎南, N. E. 吉本斯. 伯杰细菌鉴定手册 (第八版中文版) [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 631-638)

SYNERGISM EFFECT OF THIOBACILLUS FERROOXIDANS AND THIOBACILLUS THIOOXIDAN ON THE CORROSION BEHAVIOR OF STEEL Q235

LI Songmei, WANG Yanqing, LIU Jianhua, LIANG Xin

(School of Materials Science and Engineering, Bei Hang University, Beijing 100083)

Abstract: The weight loss method, electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis methods (SEM) were employed to investigate the synergism effect of Thiobacillus ferrooxidans (*T.f*) and Thiobacillus thiooxidan (*T.t*) on the corrosion behavior of steel Q235. The results showed that the combined effect of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidan obviously accelerated the general corrosion rate of steel Q235, weight loss in the mixed colonies system was greater than that caused by each single microorganism. The result of SEM indicated that there was no pitting occurred on the coupon immersed in the Thiobacillus Thiooxidan solution while pitting holes of steel Q235 in the mixed colonies system were smaller and lower than that in the Thiobacillus ferrooxidans system. The presence of Thiobacillus Thiooxidan decreased the pitting corrosion of Q235 steel.

Key words: microbiologically influenced corrosion, Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidan, impedance spectroscopy, synergism.