

含硫酸盐还原菌土壤中 阴极保护对 Q235 钢腐蚀的影响

李国华¹, 孙成², 齐文元¹, 刘霞¹, 韩恩厚²

1. 新疆油田分公司 油气储运公司, 克拉玛依 834002;
2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:利用交流阻抗测试技术、扫描电镜及表面能谱、微生物分析等方法,研究了阴极保护对土壤中 Q235 钢硫酸盐还原菌腐蚀的影响。30 天的实验结果表明,在相同的阴极极化电位下,有菌土壤中 Q235 钢所需要的阴极极化电流密度均大于灭菌土壤,有菌土壤中 Q235 钢的平均腐蚀速率均大于灭菌土壤。随着阴极极化电位负移的增大,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤逐渐呈碱性,有菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌数量逐渐减少,当阴极极化电位为 -1050 mV 时, Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌仍能够存活。

关键词:土壤; Q235 钢; 硫酸盐还原菌; 阴极保护

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)06-0379-05

EFFECTS OF CATHODIC PROTECTION ON CORROSION OF Q235 STEEL IN SRB CONTAINING SOILS

LI Guo-hua¹, SUN Cheng², QI Wen-yuan¹, LIU Xia¹, HAN An-hou²

1. Xingjiang Oil Field Branch, PLC, Kelamayi 834002;
2. State Key Lab. for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT: The effects of sulfate reducing bacterial (SRB) on cathodic protection of Q235 steel in soils have been studied, using bacterial analyses, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM) and EDS. The results showed that with increasing applied cathodic potential, pH value of soil gradually increased, the number of SRB and corrosion rate of Q235 steel decreased, and cathodic protection efficiency increased. At a cathodic potential of -1050 mV, SRB could still survive in soil around the sample of Q235 steel. At the same cathodic potential, the cathodic protection efficiency in soil without SRB was higher than that with SRB, and the corrosion rate of Q235 steel in soil with SRB was obviously larger than that without SRB. At the same cathodic potential, the cathodic current density needed for Q235 steel in soil with SRB was also larger than that without SRB.

KEY WORDS: Q235 steel; soils; sulfate-reducing bacteria (SRB); cathodic protection

近年来,随着我国石油及能源工业的发展,地下埋设了大量的输油及天然气管线,其中长输管线 2 万公里以上,城市管网不计其数,此外,还有正在建设中的西气东输管线及拟建的中俄管线等,这些纵横交错的地下管线一旦腐蚀穿孔及泄漏,就会引起火灾及爆炸,威胁人身安全和造成环境污

染。因此,埋在土壤中的地下管线通常联合采用防护涂层和阴极保护来防止其腐蚀。但是,大量的管线腐蚀研究表明,大多数管道外表面都存在微生物腐蚀^[1~5]。Pikas 的报告^[6,7]曾提及剥离的煤焦油瓷漆及沥青防腐层下的腐蚀,在条形蚀坑中发现了硫化物和硫,经过分析,腐蚀为厌氧硫酸盐还原菌造成。Li S 等人^[8]在阴极保护电位比 -850 mV 负得多的阴极保护下,在韩国的天然气管线剥离的热收缩聚乙烯套下,发现管线表面覆盖一层厚厚的黑色硫化物,缝隙内介质 pH 值为 6~8,最大点蚀深度达 7 mm,由硫酸盐还原菌造成了严重的微生物腐蚀。

国外在阴极保护与土壤中微生物腐蚀的相互影响方面也进行了一些研究。Kajiyama 的试验^[9]表明在含有微生物的

收稿日期:2004-04-14 初稿;2005-04-27 修改稿

基金项目:国家自然科学基金项目资助(50271077)及国家自然科学基金重大项目资助(50499333),科技部国家科技基础条件平台项目(2004DKA200410080)

作者简介:李国华(1973-),男,学士,工程师,主要从事石油、天然气管道储运工作。

Tel:0990-6831160 E-mail:lguohua@petrochina.com.cn

粘土中,当阴极保护电位为 -1100 mV 时,硫酸盐还原菌仍能存活. Grobe 等人^[10]发现,在富含硫酸盐还原菌的土壤中对 St 37 钢实施阴极保护时,需要的阴极保护电流比灭菌土壤中显著增大. 本文采用交流阻抗、扫描电镜、能谱分析等表面分析技术等方法研究土壤中硫酸盐还原菌对 Q235 钢的阴极保护影响规律.

1 实验方法

试验材料为 $50\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 规格的 Q235 钢板,土壤采用粘土,试验在用酒精消毒的,直径 20 cm ,高 25 cm 的塑料桶中进行,每桶装土约 5 kg . 基本保持相同的土层深度(25 cm). 样品以等深度、等间距埋于离土表面 10 cm 处. 为避免试验期间土壤水分蒸发,加盖密封. 试验在室温下进行,试验分二组,灭过菌土加杀菌剂及灭过菌土壤接菌,土壤含水量均为 30% ,阴极极化电位分别为 -850 mV 、 -950 mV 、 -1050 mV (相对 $\text{Cu}/\text{CuSO}_4^{2-}$ 电极),试验周期为 30 天 ,试验期间进行交流阻抗测试,实验结束后取试件周围的少量土壤测试土壤 pH 值、SRB 菌量. 土壤 SRB 菌量用稀释培养法计数. 将 Q235 钢试样在 500 ml 盐酸 + 500 ml 蒸馏水 + 20 g 六次甲四胺溶液中去掉试样表面的腐蚀产物. 经水洗、吹干后,在分析天平上称重,精确到 0.1 mg ,计算试样的腐蚀失重及腐蚀速率. 腐蚀样品在扫描电镜下观察其微观腐蚀形貌,并进行元素的能谱分析. Q235 钢的阴极保护效率为在不同阴极保护电位下的腐蚀速率与自然腐蚀速率的对比.

2 结果与讨论

2.1 阴极极化电位对 Q235 钢腐蚀的影响

图 1 为土壤中 Q235 钢平均腐蚀速率随着阴极极化电位的变化情况, Q235 钢在有菌及灭菌土壤中的自然腐蚀电位分别为 -810 mV 、 -791 mV ,可以发现,随着阴极极化电位负移的增大,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的平均腐蚀速率逐渐减小,在阴极极化电位为 -850 mV 条件下,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的阴极保护效率分别仅为 26.9% 和 45.7% ,在阴极极化电位为 -950 mV 条件下,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的阴极保护效率分别为 67.4% 和 78.9% ,在阴极极化电位为 -1050 mV 条件下,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的阴极保护效率达到了 90% 以上. 因此,本试验说明,由 Horvarth

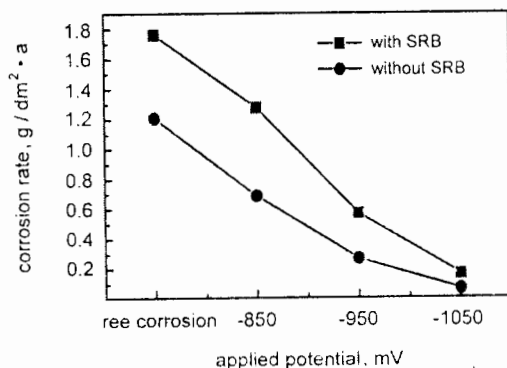


Fig. 1 Corrosion rate of Q235 steels vs cathode potential in soils

和 Novak 提出的在含有硫酸盐还原菌土壤中的阴极保护电位应负于 -950 mV 以上的保护准则的正确性,否则土壤中的钢铁仍然会以一定的速率腐蚀. 此外,可以发现在相同的阴极极化电位下,灭菌土壤中的阴极保护效率均大于接菌土壤中,有菌土壤中 Q235 钢的平均腐蚀速率均大于灭菌土壤中,这说明,在相同的阴极极化电位下土壤中硫酸盐还原菌增大了 Q235 钢的腐蚀.

2.2 阴极极化电流密度的变化情况

图 2 为在不同的外加阴极极化电位下电流密度随试验时间的变化情况,从图中可以发现,试验刚开始时几种阴极极化电位下 Q235 钢所需施加的电流密度相差不大,随着试验时间的增长,所需施加的电流密度逐渐减小并趋于稳定,而且随着阴极极化电位负移的增大,所需施加的电流密度稳定值越大,在相同的阴极极化电位下,有菌土壤中 Q235 钢所需要的阴极极化电流密度均大于灭菌土壤中;在有菌土壤中阴极极化电位分别为 -850 mV 及 -950 mV 时所需要的极化电流密度,比灭菌土壤中下阴极极化电位分别为 -950 mV 及 -1050 mV 时所需要的极化电流密度还大. 这主要由于接菌土壤中 Q235 钢在硫酸盐还原菌作用下腐蚀产物中含有硫化物,由于硫化物具有导电性,硫化物以分布良好的黑色固体颗粒形式存在,表面积很大,因此在相同的阴极电位下,有菌土壤中 Q235 钢所需要的阴极极化电流密度均大于灭菌土壤.

2.3 阴极极化电位对土壤中 pH 值的影响

图 3 为有菌及灭菌土壤中阴极极化电位对土壤 pH 值的影响,从图中可以发现,由自然电位阴极极化到 -850 mV 过程中,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤的 pH 值由 7.0 迅速上升为 8.0 ,而在由 -850 mV 极化到 -1050 mV 过程中,土壤中 Q235 钢试件周围土壤的 pH 值由 8.0 缓慢上升为 8.5 ,这主要是由于土壤中的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 Ca^{2+} 的缓冲作用造成的.

2.4 阴极极化电位对土壤中硫酸盐还原菌的影响

图 4 为有菌土壤中阴极极化电位对土壤中硫酸盐还原菌的影响,从图中可以发现,随着阴极极化电位负移的增大,有菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌数量逐渐减少,当阴极极化电位为 -1050 mV 时, Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌仍能够存活,数量约为自然腐蚀状态下

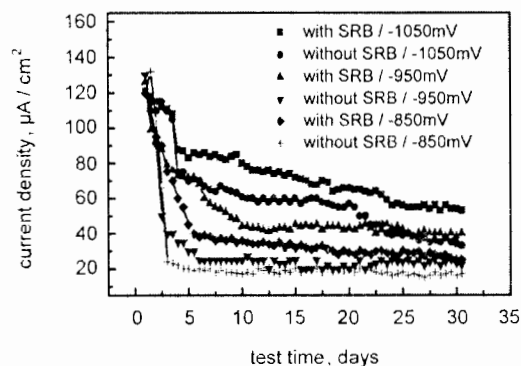


Fig. 2 Variation of cathodic protection(CP) current density vs test time

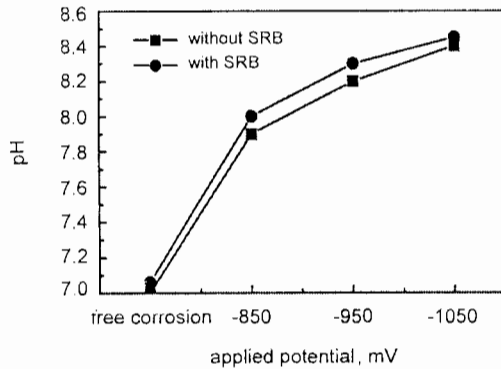


Fig. 3 Variation of pH of soils vs CP potential

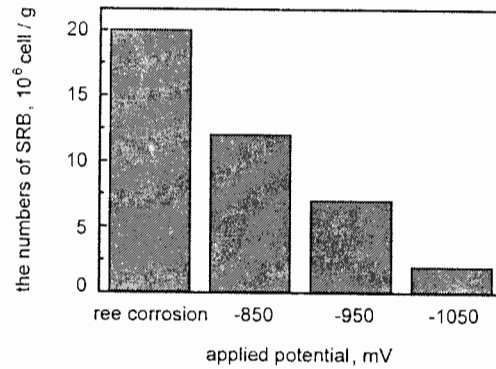


Fig. 4 Variation of numbers of SRB of soils vs CP potential

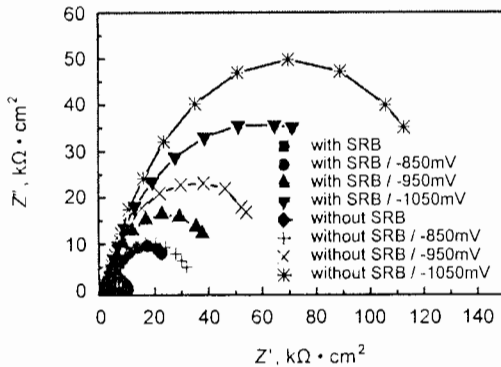


Fig. 5 EIS of Q235 steel by different potential in soils after 10 days of exposure

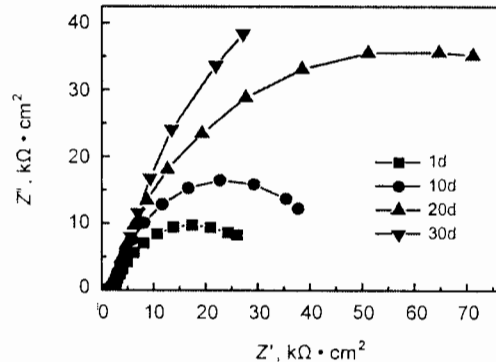


Fig. 6 EIS of Q235 steel for different test time at -950 mV potential in soils with SRB

的 1/10。虽然随着阴极极化电位负移的增大,土壤中 Q235 钢试件周围土壤 pH 值逐渐呈碱性,但在阴极极化电位为 -1050 mV 时,土壤 pH 值仅为 8.5,在 pH 8.5 的条件下硫酸盐还原菌仍能够存活。

2.5 交流阻抗法研究阴极极化对 Q235 钢腐蚀的影响

图 5 为外加阴极极化电位对有菌及灭菌土壤中 Q235 钢交流阻抗图谱的影响,从图中可以发现,随着阴极极化电位负移的增大,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的交流阻抗半圆逐渐增大,在相同的阴极保护电位下,有菌土壤中的交流阻抗半圆均小于灭菌土壤中,这同样说明,在相同的阴极保护电位下,土壤中硫酸盐还原菌增大了 Q235 钢的腐蚀。图 6 在 -950 mV 的阴极保护电位下,有菌土壤中 Q235 钢的交流阻抗图谱随着试验时间的变化情况,从图中可以发现,随着试验时间的增加,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的交流阻抗半圆逐渐增大,这说明随着试验的进行,有菌土壤中 Q235 钢的腐蚀速率逐渐减小。

2.6 腐蚀产物的 SEM 及 EDS 分析

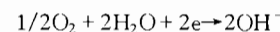
图 7 为在接菌及灭菌土壤中自然腐蚀及不同阴极极化电位下 Q235 钢腐蚀表面的 SEM 微观形貌,可以发现,在接菌及灭菌土壤中自然腐蚀时 Q235 钢表面均产生腐蚀坑,在接菌土壤中腐蚀产物粗大而疏松,而在灭菌土壤中仅发生点蚀。在 -850 mV 的极化电位下,在接菌土壤中 Q235 钢表面仍发生点蚀,而在灭菌土壤中未发生点蚀;在 -950 mV ~ -

1050 mV 的极化电位下,在接菌土壤及灭菌土壤中 Q235 钢表面未发生点蚀,仅产生均匀腐蚀,而且在 -1050 mV 的极化电位下, Q235 钢表面腐蚀产物更加细密。图 9 和图 10 为腐蚀产物 EDS 的测试结果, Ca、Al、Si 为腐蚀产物中掺杂的土壤成分,在接菌土壤中 Q235 钢腐蚀产物中含有较多 S,而在灭菌土壤中基本不含有 S,这说明接菌土壤中 Q235 钢在硫酸盐还原菌作用下腐蚀产物中含有硫化物,此外发现在阴极极化条件下,腐蚀产物中均含有 C。

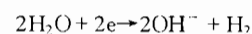
2.7 有菌土壤中阴极保护机理探讨

在阴极保护条件下 Q235 钢的表面在土壤环境中发生如下反应:

在阴极极化初期在 Q235 钢表面发生氧的还原反应产生 OH^- [9]:



在阴极极化电位较负的情况下水的还原反应产生 OH^- 和 H_2 :



以上的反应式可以说明,随着阴极极化电位负移的增大,土壤中 Q235 钢试件周围土壤的 pH 值逐渐增大而呈碱性,在由 -950 mV 极化到 -1050 mV 过程中,土壤中 Q235 钢试件周围土壤的 pH 值由 8.0 缓慢上升为 8.5,这主要是由于土壤中的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 Ca^{2+} 的缓冲作用造成的,同时,在此阴极极化电位范围内硫酸盐还原菌能够存活也可能

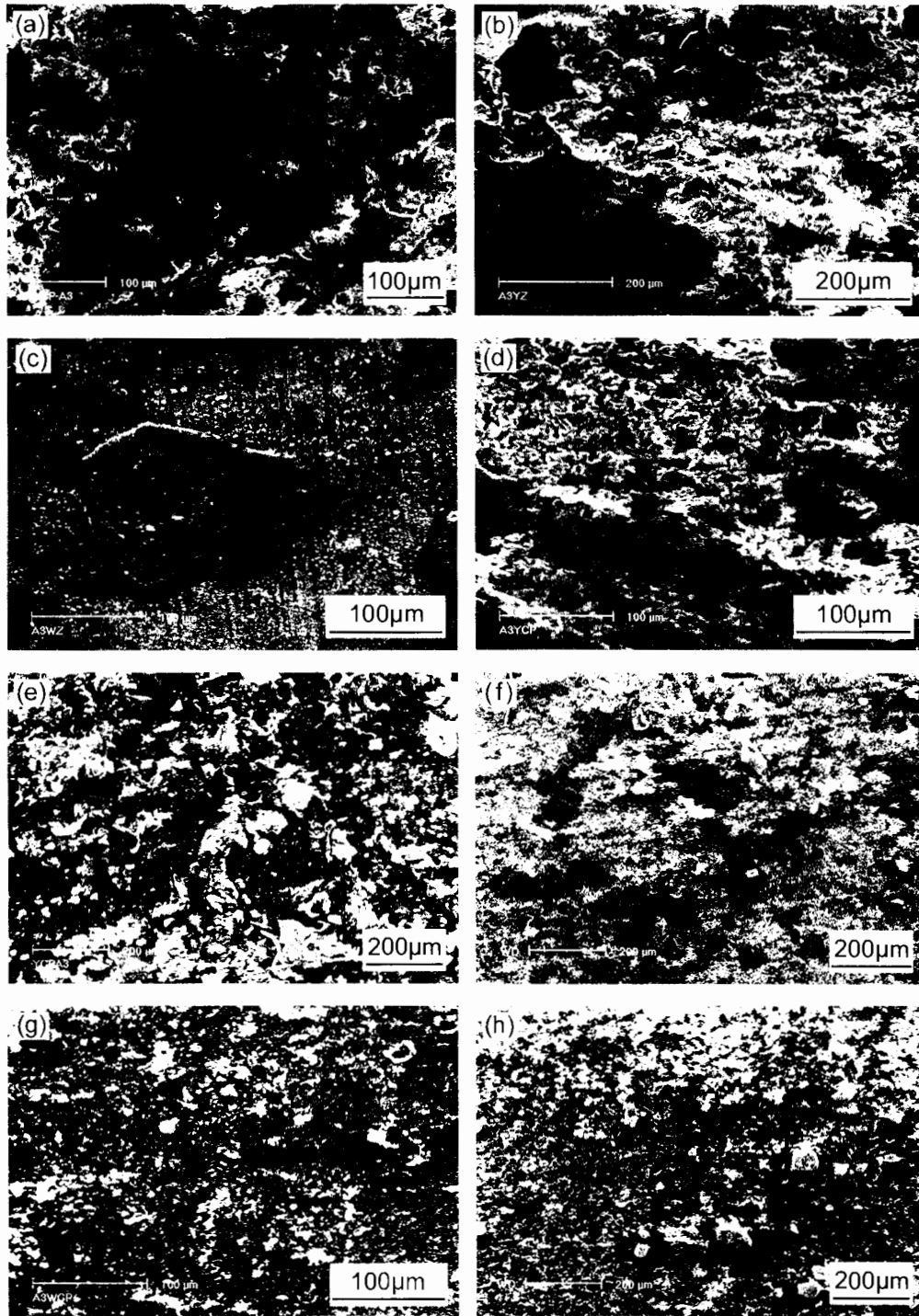


Fig. 7 SEM of corrosion product of Q235 steel by different cathode potential in soils (a) free corrosion in soil without SRB, (b) free corrosion in soil with SRB, (c) - 850 mV in soil without SRB, (d) - 850 mV in soil with SRB, (e) - 950 mV in soil without SRB, (f) - 950 mV in soil with SRB, (g) - 1050 mV in soil without SRB and (h) - 1050 mV in soil with SRB

是由于上述的缓冲作用. 腐蚀产物的能谱分析结果表明, 在灭菌土壤中阴极极化过程中 Q235 钢表面腐蚀产物不含有硫化铁, 而在接菌土壤中阴极极化过程中 Q235 钢表面腐蚀产物均含有一层黑色的硫化铁. 土壤中含有 HCO_3^- 及 Ca^{2+} , 在

阴极保护电流的作用下, 在 Q235 钢表面沉积 CaCO_3 , 腐蚀产物的能谱分析结果表明, 在自然腐蚀状态下, 有菌及灭菌土壤中 Q235 钢腐蚀产物中不含有碳, 而在阴极保护条件下, 有菌及灭菌土壤中 Q235 钢腐蚀产物中均含有碳.

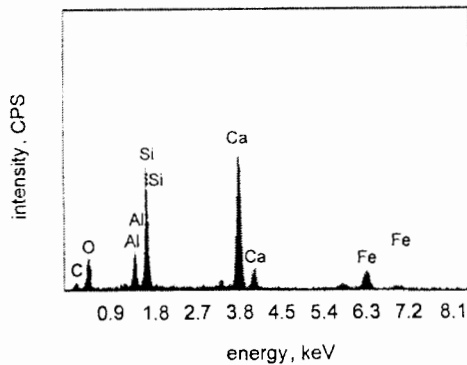


Fig.8 EDS results of corrosion products of Q235 steel at -950mV potential in soils without SRB

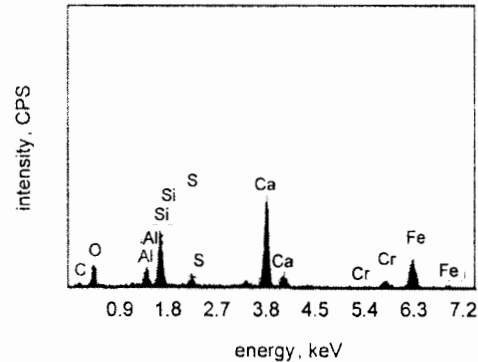


Fig.9 EDS results of corrosion products of Q235 steel at -950mV potential in soils with SRB

3 结论

1. 随着阴极极化电位负移的增大,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢的平均腐蚀速率逐渐减小,阴极保护效率逐渐增大,在相同的阴极极化电位下,灭菌土壤中的阴极保护效率均大于接菌土壤中,有菌土壤中 Q235 钢的平均腐蚀速率均大于灭菌土壤。

2. 在不同的阴极极化电位下,随着试验时间的增长,所需施加的电流密度逐渐减小并趋于稳定,而且随着阴极极化电位负移的增大,所需施加的电流密度稳定值越大,在相同的阴极极化电位下,有菌土壤中 Q235 钢所需要的阴极极化电流密度均大于灭菌土壤中。

3. 随着阴极极化电位负移的增大,有菌及灭菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤逐渐呈碱性,有菌土壤中 Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌数量逐渐减少,当阴极极化电位为 -1050mV 时, Q235 钢试件周围土壤中硫酸盐还原菌仍能够存活。

参考文献:

[1] J McCoy. Cathodic protection on the dampier to perth pipeline—australia[J]. Materials Performance, 1989, 28(2): 34.

- [2] 高德春, 魏晓峰, 行登恺. 沈抚输油管道腐蚀原因分析[J]. 油气储运, 1995, 14(1):48.
- [3] 张淑泉. 低碳钢地下腐蚀产物及环境的关系[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2(3):23.
- [4] 全国土壤腐蚀试验网站资料选编. 第二集[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992. 100.
- [5] 张宴. 地下管道的腐蚀环境解析于腐蚀预测[J]. 输油技术与管理, 1989, 2:40.
- [6] J Pikas. Case histories of external microbiologically influenced corrosion underneath disbonded coatings[J]. Corrosion/96, paper No. 198.
- [7] Jack T R, Wilmoot M J. External corrosion of line pipe - A summary of research activities performed since 1983[J]. Corrosion/95, paper No. 354.
- [8] Li S, Kim Y, Jeon K, et al. Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to anaerobic soil[J]. Corrosion, 2001, 57(9):45.
- [9] Kajiyama F, Okamura K. Evaluating cathodic protection reliability on steel pipe in microbiologically active soils[J]. Corrosion, 1999, 55(1):86.
- [10] Grobe S, Prinz W, Schoneich H G, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on cathodic protection[J]. Werkstoffe und Corrosion - Materials and Corrosion, 1996, 47(8):102.