

硫酸盐还原菌对 A3 钢电化学腐蚀行为的影响

刘玉秀 刘贵昌 战广深 牛永强

大连理工大学化工学院 大连 116012

摘要 采用交流阻抗技术和动电位扫描法测 Tafel 曲线技术对 A3 钢在含不同浓度硫酸盐还原菌介质中且未除氧条件下的电化学特性进行了研究,并采用 SEM 观察试样表面的腐蚀状况.结果表明:硫酸盐还原菌可以促进 A3 钢的阴极去极化和阳极极化, E_{corr} 降低;不同菌液浓度中的 A3 钢的交流阻抗谱图均呈单容抗弧特征,极化电阻 R_p 随菌液浓度增大而增大. SRB 对腐蚀的影响作用与生成的生物膜的致密程度有关.

关键词 极化 E_{corr} 交流阻抗 R_p

中图分类号 TG172.7 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2003)03-0141-03

INFLUENCE OF SULPHATE - REDUCING BACTERIA ON CORROSION BEHAVIOR OF A3 CARBON STEEL

LIU Yuxiu, LIU Guichang, ZHAN Guangshen, NIU Yongqiang

Dalian University of Technology, Dalian 16012

ABSTRACT The electrochemical characteristics of A3 carbon steel in different Sulphate - Reducing Bacteria (SRB) media were studied by measuring Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectrum (EIS). It was indicated that in SRB media without removing oxygen the corrosion potential (E_{corr}) of A3 carbon steel decreased, the EIS was a single capacitive arc and polarization resistance (R_p) raised with the increase of SRB content. The results also showed that influence of SRB on the corrosion process varied with the qualities of biofilms.

KEY WORDS polarization, E_{corr} , EIS, R_p

SRB(硫酸盐还原菌)广泛存在于土壤、海洋、湖泊、油田给水系统等环境中,据统计^[1],许多严重的腐蚀破坏,70%~80%直接由细菌引起或者与细菌有关,其中特别重要的是硫酸盐还原菌(SRB)、铁细菌、腐生菌和硫细菌等.1934年 Kuhr 提出了阴极去极化理论,此后国内外学者对 SRB 在金属腐蚀过程中所起的作用进行了大量的研究工作,包括对其腐蚀机理的探讨^[2].

一般认为 SRB 是绝对厌氧细菌,然而张小里等^[3]通过实验测定 SRB 的耐氧度指出,SRB 可耐受一定的溶解氧. Hardy^[4]等人做覆盖有硫化物生物膜的碳钢暴露在空气前后腐蚀情况的对比实验时发现,生物膜接触空气之后,碳钢发生了严重的孔蚀.他认为这可能与硫化物膜在阳极区和阴极区的差异

有关,但对于机理方面的阴极反应还不清楚,实验中观察到的现象所需要的空气的临界浓度目前也不确定,有待于进一步的深入研究.为了对氧气在 SRB 引起的腐蚀中的作用有更深一步的理解,本文作者测量了未除氧条件下不同 SRB 含量介质中 A3 钢的极化曲线、交流阻抗谱图及腐蚀后试样的表面形貌观察.

1 实验方法

从华能丹东电厂循环冷却水管途经的沼泽土中提纯出 SRS 菌种,革兰氏染色结果确定其为革兰氏阴性菌.

培养基成分^[5](g/L)为:0.5 Na_2SO_4 , 1.0 NH_4Cl , 0.1 CaCl_2 , 0.5 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2.0 MgSO_4 , 3.5 sodium lactate, 1.0 Yeast extract.

用 NaOH 调 pH 为 7.0~7.2, 121 °C 下灭菌 20 min. 在培养基使用当天分别按 0.1 g/L 加入紫外线灭菌的 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和维生素 C.

Table 1 Results of polarization curves

SRB - inoculation count ,cells/ ml	E_{corr} V	i_{corr} $\mu A/cm^2$
2.5×10^7	- 0.867	9.60
2.5×10^5	- 0.817	13.81
0	- 0.745	25.31

Table 2 Parameter values of equivalent circuits for A3 steels in three media with different contents of SRB

SRB - inoculation count ,cells/ ml	R_p k $\Omega \cdot cm^2$	C_d $10^3 \mu F/cm^2$
2.5×10^7	2.997	1.242
2.5×10^5	1.506	2.084
0	0.232	0.363

实验材料为 $\phi 11.3 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的圆柱形 A3 钢. 电极的有效工作面积为 1 cm^2 . 用 200[#]、400[#] 和 600[#] 水磨砂纸逐级打磨, 用自来水冲洗, 然后用去离子水冲洗, 滤纸吸干后, 在无水乙醇中浸泡去油脂 5 min ~ 10 min, 取出用吹风机吹干后放在干燥器中备用. 在进行电化学实验前将试样放在洁净工作台上紫外线灭菌 30 min.

Tafel 曲线测量使用 CP5 型综合腐蚀测量仪, 扫描速度为 60 mV/min. 交流阻抗测量使用 TD4020 型宽频带频率响应分析仪和 TD3690 型恒电位仪. 试样的 SEM 表面分析使用英国产 JEOL JSM - 5600LV 扫描电子显微镜.

实验在二种溶液中平行进行: 无菌培养基, 接种 2.5×10^7 个/ml、 2.5×10^5 个/ml SRB 的培养基; 采用通用的二电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 介质未经除氧处理, 温度 37 $^{\circ}C$. 将处理好的

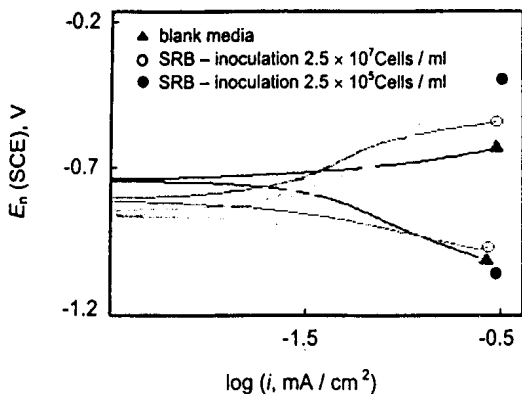


Fig. 1 Tafel curves of A3 steel in media with different content of SRB

A3 钢试样放入测试体系中, 密封, 于培养箱中培养 8 天后, 分别测其 EIS 和 Tafel 曲线.

2 结果与讨论

2.1 SRB 含量对 Tafel 曲线的影响

由图 1 可以看出, 在接种 SRB 的培养基中, 试样的自腐蚀电位与无菌介质中测得的数值相比, 都产生了负移, 细菌含量越高, 负移的程度越大, 其数值如表 1 所示. 这是因为随细菌的生长, 试样表面的细菌菌落增加, 细胞外聚合物 (EPS) 与菌落形成的生物膜变厚, 细菌新陈代谢产物导致生物膜下发生酸浸蚀, 使得试样自腐蚀电位负移, 这与除氧条件下测得的结果相一致^[6]. 新配制的空白培养基的腐蚀速率明显高于其它试样, 可能是由于培养基内含氧量较高, 使试样发生氧的去极化腐蚀, 导致腐蚀速率提高.

由图 1 还可以发现, 接种 SRB 的培养基中测得的阴极极化曲线比空白的斜率小些, SRB 有促进阴极去极化过程的作用, 而阳极极化曲线的变化相反, 极化曲线的斜率比空白的大, SRB 的存在使阳极过程受阻. 如图中所示, 接种 SRB 后 A3 钢的阳极极化曲线都有一段变化较慢的区域, 可能是由于试样表面存在生物膜的缘故, 生物膜的存在一定程度上阻碍了腐蚀的进一步发展^[7], 这与以往在除氧条件下测得的实验结果相反.

2.1 SRB 含量对 EIS (交流阻抗谱图) 的影响

交流阻抗法测得的不同菌液中 A3 钢的 EIS 分别如图 2 所示.

从图 2 可以看出, 在实验条件下, 三种实验介质中测得的 EIS 均呈现单容抗弧特征. 细菌含量不同, 容抗弧的半径有差异, 即 R_p 的大小不同. 采用

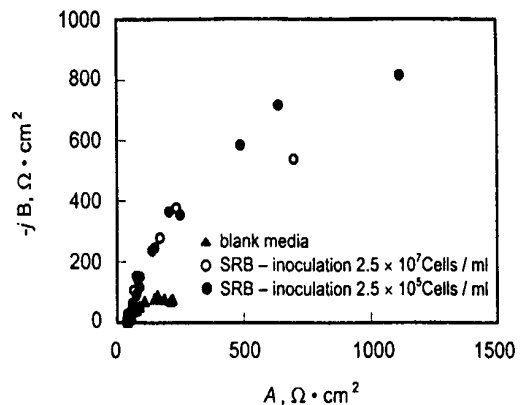


Fig. 2 EIS of A3 carbon steel in different SRB - inoculation solution

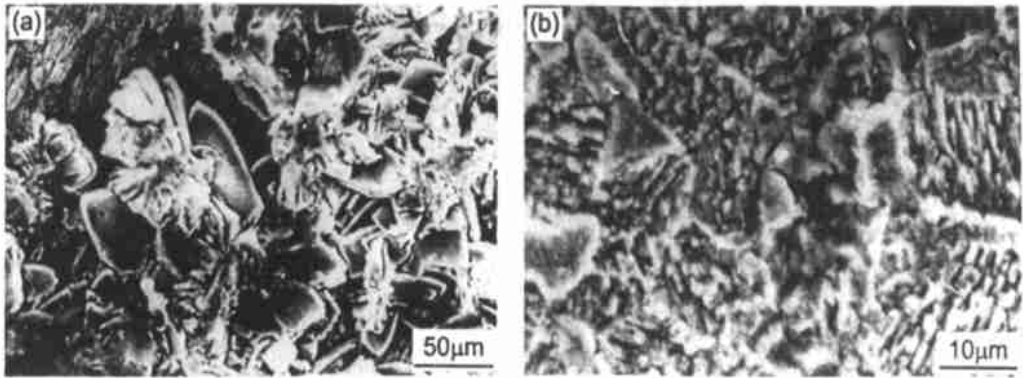
(a) SEM micrograph of 1[#] specimen ,400 ×(b) SEM micrograph of 2[#] specimen ,2000 ×

Fig. 3 Micrograph of attace surface of A3 carbon steel in SRB - inoculated solution

荷兰学者 Boukamp ,B. A. 编制的 Equivrect 阻抗解析软件得到各等效电路的参数值,其结果列于表 2.

2.3 SEM 分析

表 2 中数值显示,随菌液浓度的降低, R_p 减小,腐蚀电流 i_{corr} 增大,这一实验结果与 Tafel 极化曲线的测量结果相一致.培养基中接种 SRB 2.5×10^7 个/ml 时 R_p 最大,而空白培养基中测得的 A3 钢的 R_p 值最小,从而可以进一步说明由 SRB 产生的生物膜的存在对腐蚀有一定的阻碍作用.

一般来说, C_d 的大小与膜的厚薄紧密相关, C_d 值大,膜薄;反之 C_d 值小,膜厚.从表 3 可以看到,SRB 含量高的介质中 C_d 小, R_p 大,试样表面形成的生物膜较厚,增大了反应阻力;相反在 SRB 含量较低的介质中 C_d 大, R_p 小.这一规律适用于接种 SRB 的培养基中测得的数据,但对于空白培养基中测得的结果不相符.对于这一现象的解释需进一步的实验来验证.

将不同菌液浓度的培养基中的试样表面去除腐蚀产物后,用扫描电子显微镜观察其表面状况,如图 3 所示.

比较两种不同含量硫酸盐还原菌介质中试样腐蚀表面的 SEM 可以发现,在实验条件下,试样的腐蚀表面状态不同,含有 2.5×10^7 个/ml 菌种的培养基中的试样(1[#])表面粗糙,腐蚀较严重(图 3(a)).而接种 2.5×10^5 个/ml 菌种的培养基中的试样(2[#])表面蚀孔很少.这一现象说明,SRB 含量不同,细菌在金属表面形成的生物膜的不同,有的生物膜比较致密,而有的生物膜则比较疏松.尽管含 2.5×10^7 个/ml SRB 的介质中测得 1[#] 试样的 R_p 较大,但由于表面形成的生物膜比较疏松,细菌可借助其结构疏松而在试样表面大量吸附.生物膜中硫酸盐还原菌菌落的存在及其代谢产物(主要是有机酸)的

富集,促进碳钢试样的腐蚀^[6]. 2[#] 试样表面生成的表面膜相对较为致密.

从以上分析不难发现,在未除氧条件下,电化学测量结果与试样腐蚀表面的 SEM 观察结果不一致. EIS 测量结果是 1[#] 试样的 R_p 大,但 SEM 观察发现其表面腐蚀比 2[#] 试样严重,关于这一矛盾之处的解释还不清楚,可能是由于培养基中存在氧气的缘故,而氧的存在导致电极表面的情况变复杂,氧在整个反应过程起的作用需进一步的实验来探讨.

3 结论

含氧培养基中 SRB 可以促进 A3 钢的阴极去极化,增加阳极溶解过程的阻力, E_{corr} 降低;A3 钢极化电阻 R_p 随 SRB 含量增加而增大;试样表面生成的生物膜致密时,对腐蚀的进一步发展有一定的阻碍作用.

参考文献:

- [1] 张学元,王凤平,杜元龙等.石油和天然气化工,1999,28(1): 53
- [2] Pope D H, Alan Morris, E. Materials Performance, 1995, 5: 23.
- [3] 张小里,陈志昕,刘海洪等.中国腐蚀与防护学报,2000,20(4):224
- [4] Hardy J A, Bown J L. Corrosion, 1984, 40(12): 650.
- [5] 郑淳之,梅建.水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法,北京:化学工业出版社,2000. 316
- [6] 刘宏芳,许立铭,郑家葵.中国腐蚀与防护学报,2000,20(1): 41
- [7] S E Werner, C A Johnson, N J Laycock, et al. Corrosion Science, 1998, 40(2/3): 465