

硫酸盐还原菌对海水状态和碳钢腐蚀行为的影响

严莉^{1,2}, 王佳^{3,4}

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003; 4. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:采用溶液环境参数和电极电化学参数测量技术研究了海水中硫酸盐还原菌生长和衰亡过程对溶液状态和 D36 碳钢腐蚀过程的影响。结果表明, 硫酸盐还原菌通过新陈代谢作用把溶液中的硫酸盐转化为硫离子而增大了氧化还原电位和酸度, 并导致 D36 钢的腐蚀电位负移和腐蚀速度增加。极化曲线和电化学阻抗谱证实, 虽然金属腐蚀过程在上述过程中并未发生机理性变化, 但阳极过程和部分阴极过程的加速是腐蚀速度增加的主要原因。上述结果同时表明, 硫酸盐还原菌本身和新陈代谢中间体并未直接参与腐蚀过程, 主要是通过产生的硫离子改变溶液状态来加速腐蚀过程的。

关键词: 硫酸盐还原菌 海水 腐蚀 电化学

中图分类号: P755

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2004)09-0070-05

硫酸盐还原菌 (SRB) 是在缺氧环境广泛存在的一种微生物。它通过新陈代谢活动把环境中的 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} 而改变环境状态和金属的腐蚀状态, 因而成为缺氧环境中导致酸性增强, 金属腐蚀速度显著增加的主要因素。常用的金属材料与合金, 包括铁、钢、不锈钢、铝、锌、铜及其合金都会发生 SRB 引起的腐蚀。研究表明, SRB 的新陈代谢作用使得微生物膜内的电解质组成、浓度、温度等环境参数发生显著变化^[1]。由硫酸盐还原菌形成的生物膜富含不溶性硫化物、低分子有机酸及高分子胞聚糖^[2]。其中某些有机酸和生物附着均会加速微生物诱导的腐蚀过程, 某些情况下会导致不均匀的腐蚀和局部腐蚀^[3,4]。一个世纪以来, 硫酸盐还原菌加速金属腐蚀过程受到了广泛的关注, 并进行了大量的研究, 提出一系列腐蚀机理。硫化氢引起的阴极去极化, 导致腐蚀的加速进行^[5]。铁硫化物作为阴极, 铁为阳极去极化^[6]。但 Moosavi 等研究发现, 腐蚀速率又依赖于腐蚀产物的化学和物理活性, 而不仅仅依赖于硫酸盐还原菌的活性。硫酸盐还原菌参与的腐蚀过程不仅涉及材料科学与化学, 也与微生物活动密切相关, 是一个至今尚未完全了解的复杂现象, 有许多问题还有待深入研究。作者采用溶液参数测量和电化学技术研究了硫酸盐还原菌生长衰亡过程对 D36 钢腐蚀行为的影响。

1 实验方法

1.1 硫酸盐还原菌培养与测定

菌种取自渤海海底淤泥。实验所用海水取自青岛汇泉湾。

培养基配制: K_2HPO_4 0.5 g/L, NH_4Cl 1.0 g/L, MgSO_4 2.0 g/L, Na_2SO_4 0.5 g/L, CaCl_2 0.1 g/L, 酵母粉 1.0 g/L, 乳酸钠 4 ml/L 依次加入净化海水中溶解。调节 pH 值约为 6.8。密封后用蒸气压力灭菌器 121 ~ 125℃ 灭菌 15 ~ 20 min 后冷却至室温。通氮气除氧 1 h。称取硫酸亚铁铵 0.5 g/L, 抗坏血酸 0.1 g/L, 在超净工作台内用紫外灯灭菌 30 min 后, 加入培养基中。再用紫外灯灭菌 30 min。接种硫酸盐还原菌, 30℃ 恒温培养。

采用最大可能计数 (MPN) 法每天一次测定 SRB 含量, 记录生长曲线。

收稿日期: 2004-04-16, 修回日期: 2004-05-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划 863 项目 (2001AA635080)

作者简介: 严莉 (1979-), 女, 硕士, 研究方向: 海洋腐蚀与防护, 电话: 0532-2898735, E-mail: yanli@ms.qdio.ac.cn

1.2 研究电极

研究电极为直径 1 cm 的圆柱状 D36 碳钢,其化学成分见表 1,一端为工作面,其余部分用环氧树脂

密封,表面面积为 0.785 4 cm²。试验前依次经过 260 #~800 #水磨砂纸打磨,丙酮清洗,超声波清洗。

1.3 溶液配置和测定方法

表 1 D36 碳钢成分

Tab.1 The components of carbon steel D36

成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
含量(%)	0.4	0.17	0.50	0.035	0.035	0.25	0.00104	0.25	0.015
成分	Co	Cu	Ti	V	W	Sn	Nb	Fe	
含量(%)	0.0053	0.25	0.02	0.02	0.010	0.014	0.015	98.00	

考虑到 SRB 需要厌氧培养基环境中繁殖生长,但在这种环境中很难实施各种测量。为此,作者采用培养基中繁殖 SRB。测定时取含有 SRB 的培养液体 50 mL 溶解于 500 mL 净化海水中制备成待测溶液,同时测定 SRB 含量,硫离子浓度,溶液 pH 值,氧化还原电位,碳钢腐蚀电位,极化曲线和电化学阻抗等各项参数。

采用 MPN 法测定 SRB 的含量,采用 PAg/S-1 硫离子选择性电极测定硫离子浓度,YSI 水质分析仪测定溶液的 pH 值和氧化还原电位,使用 Solartron SI1287 Electrochemical Interface 和 SI1260 Impedance/ Gain - Phase Analyzer 测定 D36 钢的极化曲线和电化学阻抗谱。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。

测试同时将另一电极置于相同体系,浸泡 2 h 后,冷风吹干,采用 JT-2182H 显微镜测定电极表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 SRB 生长过程对溶液状态的影响

图 1 示出在含有培养基的海水中,硫酸盐还原

菌数量随时间的变化,即 SRB 的生长曲线。硫酸盐还原菌数量变化大致可分为 3 个阶段:1~4 d 为生长阶段,5~8 d 为衰亡阶段,8 d 后为残余阶段。SRB 在生长阶段繁殖迅速,4 d 时达到最大值,由于有限的营养物质耗尽,SRB 迅速减少;8~12 d 后数量减少到接种时的水平。

与 SRB 数量变化不同,SRB 的生长代谢产物及其对溶液状态的影响不仅随 SRB 增加而增大,而且在 SRB 衰亡后保留下来,体现在 SRB 新陈代谢过程把溶液中硫酸盐转化为硫离子,导致硫离子浓度的增加以及体系酸度和还原性能的增加。图 2、图 3 和图 4 分别示出溶液硫离子浓度, pH 值和氧化还原电位随 SRB 生长状态的变化。硫离子浓度随 SRB 含量增加而增加,并在 SRB 浓度下降后保持不变。氧化还原电位表明体系的氧化还原性能,因而也按硫离子浓度相同方式变化。虽然 pH 值变化范围很小,但随 SRB 新陈代谢产物硫化物和低分子有机酸增多仍随 SRB 生长过程逐渐减小。这些结果与文献报道是一致的。环境状态变化主要取决于 SRB 生长过程中的代谢产物,而

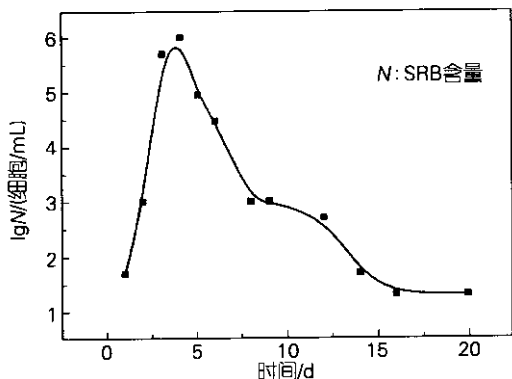


图 1 SRB 生长曲线

Fig.1 SRB growing curve

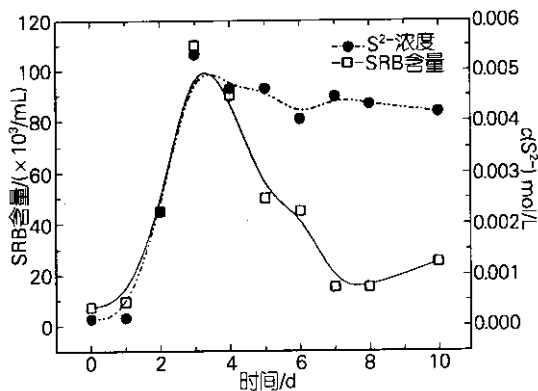


图 2 硫离子浓度随 SRB 生长状态的变化

Fig.2 The change of [S²⁻] with SRB growth

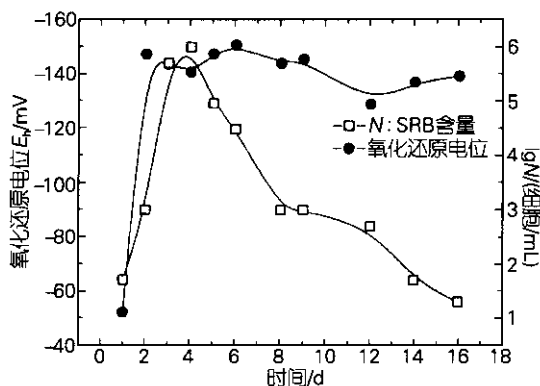


图3 氧化还原电位随SRB生长状态的变化

Fig.3 The change of oxidation - reduction potential with SRB growth

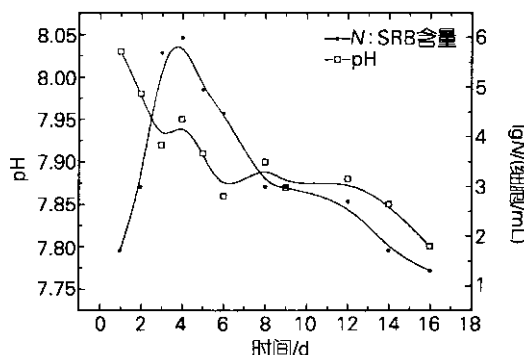


图4 pH值随SRB生长状态的变化

Fig.4 The change of pH with SRB growth

不是SRB菌体数量。因此,当SRB数量减少后,其代谢产物数量保持不变的状态下,硫离子浓度,氧化还原电位和pH值也保持不变。

2.2 SRB生长过程对碳钢腐蚀过程的影响

图5、图6、图7(a)和(b)分别为不同SRB含量海水中碳钢的腐蚀电位、极化曲线、Nyquist图和Bode图随SRB含量的变化。与不含SRB溶液相比,碳钢的电化学行为未发生明显变化,表明腐蚀机制并未发生根本变化。但是,SRB含量对电化学参数仍具有很大的影响。SRB生长增强了碳钢的阳极过程,导致腐蚀电位负移40mV。但腐蚀电位在SRB衰亡期间保持不变。与无SRB状态相比,阴极过程仍然为氧扩散控制过程,但略有增加,可能氧化还原电位负移增强了阴极过程。Nyquist图和Bode图表明电化学阻抗谱虽然仍为单容抗弧的简单等效电路,但极化电阻随SRB

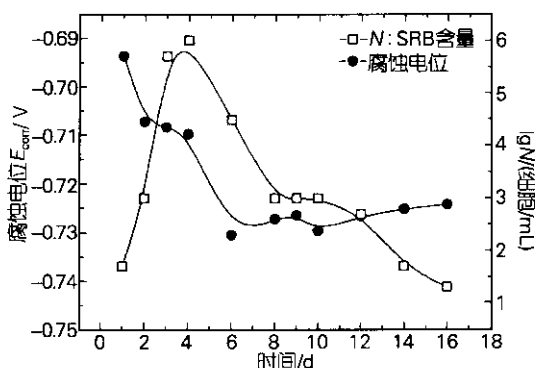


图5 碳钢腐蚀电位随SRB含量的变化

Fig.5 corrosion potential of carbon steel

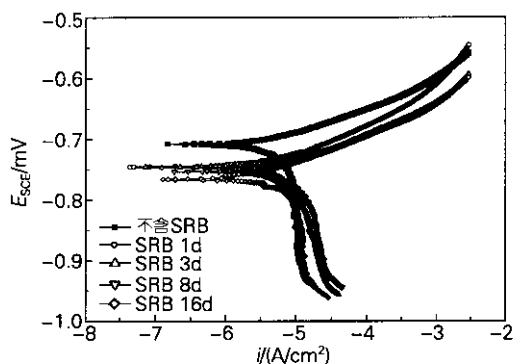


图6 碳钢极化曲线随SRB含量的变化

Fig.6 Polarization curve of SRB in seawater

含量增加迅速下降。表明SRB活动增加了碳钢的腐蚀速度。

腐蚀参数计算结果也进一步证实了上述判断。图8表明碳钢的腐蚀电流密度随SRB生长而增加,在第4天SRB达到最大值时也达到极大值,在SRB衰亡期间保持在最大值不变。图9中碳钢的线性极化电阻也随SRB生长而降低,在第4天SRB达到最大值时也达到极小值,在SRB衰亡期间保持在极小值基本不变。

上述结果表明,腐蚀电化学参数并不随SRB数量增减变化,而与溶液环境参数按相同方式变化。

2.3 D36钢在含有SRB海水中的腐蚀过程特征

在SRB生长和衰亡过程中,溶液中存在两种变化。其一是活性SRB数量先增加后减少的变化。其二是溶液参数和电化学参数的先增加后保持不变的变

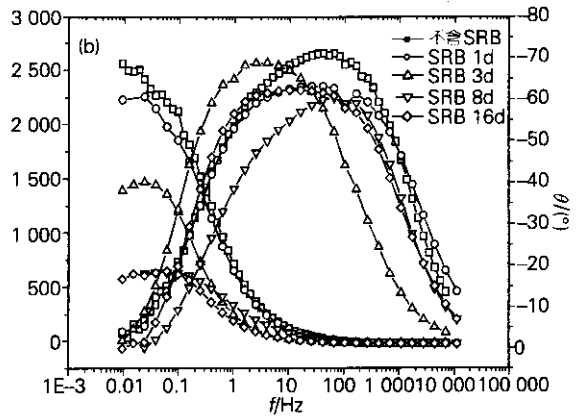
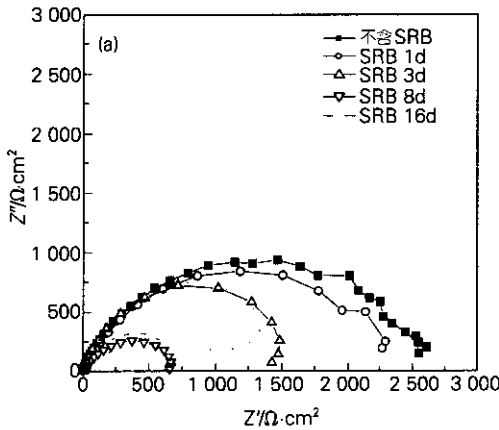


图7 碳钢的电化学阻抗谱随SRB浓度的变化: (a) Nyquist图; (b) Bode图

Fig. 7 EIS of carbon steel with SRB in seawater: (a) Nyquist graph; (b) Bode graph

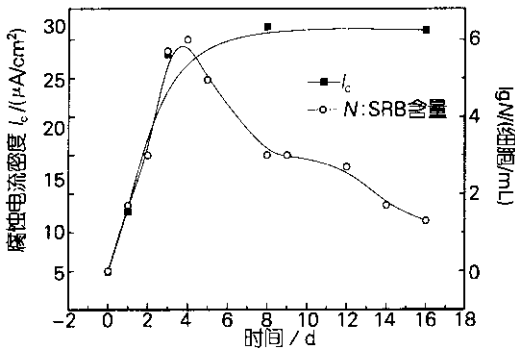


图8 碳钢腐蚀电流密度随SRB含量的变化

Fig. 8 corrosion current density of carbon steel

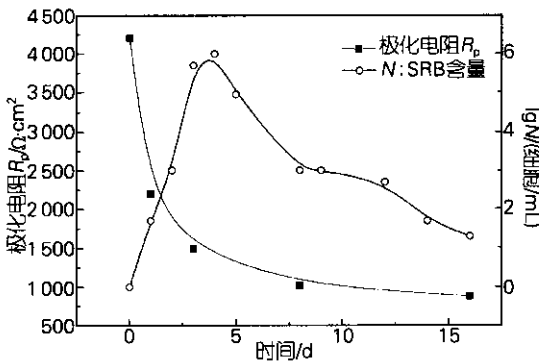
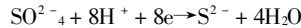


图9 碳钢极化电阻随SRB含量的变化

Fig. 9 polarization impedance of carbon steel

化。其中,最重要的是SRB具有把溶液中硫酸盐还原为硫离子反应导致的硫离子浓度的增加:



在SRB生长阶段,SRB数量迅速增加,还原能力增强,硫离子的浓度也随之增加。当培养消耗殆尽时,SRB不再繁殖,SRB死亡数量超过增殖数量,SRB数量随之迅速减少,还原能力也随之降低和消失,硫离子浓度也不再增加,保持在较高的浓度。

氧化还原电位取决于溶液中氧化剂和还原剂的变化,即硫离子浓度的变化。因此,它与硫离子浓度按相同方式变化。由于硫离子与氢硫酸保持弱酸平衡,硫离子浓度的增加使平衡向氢硫酸浓度增加方向转移,导致溶液pH值与硫离子浓度变化按相同方式降低并保持不变。

SRB增加金属腐蚀速度的机理是一个尚未澄清的复杂现象,存在SRB直接参与腐蚀过程,SRB新陈代谢中间产物直接参与腐蚀过程,和SRB新陈代谢最终产物参与腐蚀过程等若干种说法。上述研究结果表明,腐蚀速度与极化电阻变化与活性SRB含量并无直接关系,而仅与硫离子浓度同步变化。这说明在海水介质中,SRB本身或其新陈代谢中间产物并未直接参与D36钢的腐蚀过程,而是SRB的新陈代谢导致的硫离子含量增加所引起的溶液参数的变化加速了腐蚀过程。这些变化虽然通过加速阳极过程和部分加速阴极过程使D36钢的腐蚀速度发生很大的变化,但腐蚀过程基本特征和腐蚀机理并未发生本质变化。

D36钢在含有SRB海水中表面形貌变化也证实了上述论断。D36钢在含有SRB溶液2h后电极表面

的形貌表明 D36 钢在 SRB 不同生长阶段表面腐蚀形貌变化除了腐蚀表面不均匀程度增加以外,并无其他明显变化,表明腐蚀特征没有发生改变。

3 结论

在有限培养基条件下,硫酸盐还原菌经历了生长(数量增加)和衰亡(数量减少)2个阶段。由于它对溶液的影响是通过转化硫酸盐增加硫离子浓度并在衰亡阶段保持下来实现的,溶液的氧化还原电位和 pH 值也与硫离子浓度同步变化。硫酸盐还原菌生长过程导致溶液状态的变化增加了 D36 钢的阳极过程和部分阴极过程,从而增加了 D36 钢在 SRB 生长阶段的腐蚀速度并在 SRB 衰亡阶段保持不变。这些结果表明,在海水介质中,SRB 菌体本身及其新陈代谢中间产物并未直接参与 D36 钢的腐蚀过程,而是 SRB 的新陈代谢导致的硫离子含量增加所引起的溶液参数变化加速了碳钢 D36 的腐蚀过程。

参考文献:

[1] Meneil M B, Little B J. Mackinawite formation during mi-

crobial corrosion [J]. *Corrosion*, 1990, **46**(7): 599.

[2] Lee W, Characklis W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm[J]. *Corrosion*, 1993, **49**(3): 186 - 199.

[3] Mansfeld F. Evaluation of MIC and its Inhibition with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis. The 2nd international proceeding in ocean corrosion[C]. Ocean Press: Beijing, 2000. 6 - 34.

[4] Franklin M J, White D C, Isaacs H S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel, determined by the scanning vibrating electrode technique[J]. *Corrosion Science*, 1991, **32**(9): 945 - 952.

[5] Kuehr V W, Vlught V. The graphitization of cast iron as an electrochemical process in the anaerobic soils[J]. *Water*, 1934, 18: 147 - 165.

[6] King R A, Miller J D, Wakerley D S. Corrosion of mild steel in cultures of sulfate - reducing bacteria: effect of changing the soluble iron concentration during growth[J]. *Br corros*, 1973, 8: 89 - 93.

Effects of sulfate - reducing bacteria on seawater state and marine corrosion of D36 carbon steel

YAN Li^{1,2}, WANG Jia^{3,4}

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China; 3. Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 4. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016, China)

Received: Apr., 16, 2004

Key words: Sulphate - reducing bacteria; Seawater; Corrosion; Electrochemistry

Abstract: Sulphate - reducing bacteria(SRB) growing in anaerobic environment aggravates the corrosion of metal. During the growth and decrease time of SRB in seawater, using Multi - Parameter water quality monitor and detection technology of electrochemistry, the parameters of solution containing SRB and the corrosion of D36 carbon steel influenced by SRB were studied. Results showed that the metabolism of SRB changed sulphate into sulphide, and increased the redox potential and acidity, which led the corrosion potential of D36 carbon steel to shift to a more negative value and speeded up the corrosion. Results of polarization measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed that the mechanism of the corrosion in the above procedure was not changed, but the increase of anode process and part of cathode process was the main cause of corrosion. And it also could be confirmed that the SRB and middle products of metabolism didn't affect the corrosion directly, and the increase of corrosion was caused by the S^{2-} ion released from the metabolism of SRB in the solution.

(本文编辑 张培新)