

海泥中 SRB 对 A₃ 钢电偶效应的影响*

张经磊 侯保荣 刘玉珊 郭公玉

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 在室内模拟条件下研究了在海泥中硫酸盐还原菌(SRB)对 A₃ 钢电偶效应的影响。实验在两个大型塑料槽中进行。A₃ 钢样尺寸为 20cm × 10cm × 0.3cm, 海泥中 SRB 的含量用 MPN 三管计数法进行测定; 电导率、pH、氧化还原电位、泥温和盐度等参数用 SY-5 型电导-pH/mV-温度计进行测量; 用失重法测量腐蚀速度; 用零电阻表测量电偶电流。试验共进行 261d。SRB 含量随时间的变化基本保持恒定。在电偶条件下 A₃ 钢在灭菌泥和有菌泥中的腐蚀速度分别为 0.0077mm/a 和 0.049mm/a, 在非电偶条件下 A₃ 钢在灭菌泥和有菌泥中的腐蚀速度分别为 0.0089mm/a 和 0.044mm/a。A₃ 钢在有菌泥和无菌泥中的样板之间的电偶电流随时间的变化幅度在 25μA 左右, 且有方向逆转现象。试验结果表明, 在有菌泥中 A₃ 钢的腐蚀速度是无菌泥中的 5.5 倍, 说明 SRB 在海泥腐蚀中有重要作用。埋在相邻的有菌海泥和无菌海泥的试样之间都发生了电偶腐蚀。处在有菌海泥中的钢样为电偶对的阳极, 处在无菌海泥中的钢样为电偶对的阴极。在实验期间内电偶效应对试样的加速作用为 11.4%。

关键词 海泥 硫酸盐还原菌 钢铁 电偶效应

学科分类号 P741

对于钢铁在海洋环境中的腐蚀研究, 过去大多集中在海洋大气区、飞溅区、潮差区、全浸区等腐蚀行为及其电化学方面的研究(李言涛等, 1997, 1998; 侯保荣等, 1985, 1995; 张经磊等, 1995a、b; 黄彦良等, 1998, 1999), 而对钢铁在海土方面的研究报道较少(Schumacher, 1979; King, 1980; Schmide, 1980)。Schumacher(1979)的研究结果表明, 钢铁在海土中(泥浆区)的腐蚀较轻, 对这方面的研究, 90 年代马士德等的研究发现, 在某些海土中钢铁的腐蚀速度反而比海水中大, 在不同的海泥中钢铁的腐蚀速度相差 10 倍以上^{1, 2)}。为了弄清导致海底土中钢铁加速腐蚀的原因及其钢铁在相邻的两种海土中的腐蚀行为, 本文重点研究了硫酸盐还原菌对钢铁腐蚀的影响, 及钢铁在含硫酸盐还原菌和不含硫酸盐还原菌的跃变区的电偶效应。

1 实验方法

1.1 试验泥样及装置

试验在大型塑料槽中进行, 如图 1 所示。试验用样品取自青岛海滨富含 SRB 的泥

* 国家自然科学基金资助项目, 49276272 号和“九五”中国科学院资源与生态环境研究重大资助项目, KZ951- A1-405-04 号。张经磊, 男, 出生于 1940 年 12 月, 研究员, E-mail: zjl@ms.qdio.ac.cn

1) 马士德, 郑国安, 1991. 钢铁的移植埋片法研究. 中国科学院海洋所科技档案(化)57-7 号

2) 张经磊, 侯保荣, 1991. 钢铁在海土中电偶行为研究. 中国科学院海洋所科技档案(化)57-4 号

收稿日期: 1998-11-16, 收修改稿日期: 1999-12-18

样。其中一半经高温消毒,另一半保持原始状态。分别放置于两个相同尺寸的塑料槽中。

1.2 试验用钢试样

试验选用A₃钢。其尺寸为20cm×10cm×0.3cm,钢样按国标GB5776-86的规定进行表面处理后,置于干燥器中24h后称取原始重量。在其一端固定一铜导线,供测试电化学参数用,接头处用百得胶封固,以防漏水,钢试样的化学成分为:C 0.15%,Mn 0.52%,P ≤0.045%,S ≤0.055%。

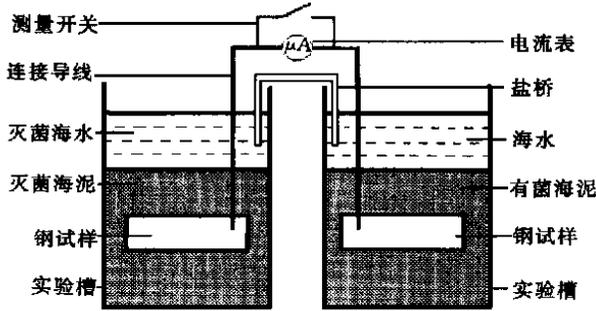


图1 电偶腐蚀试验装置图

Fig. 1 The setup of galvanic corrosion test

1.3 海泥中硫酸盐还原菌的测试方法

海泥中硫酸盐还原菌的含量采用MPN三管计数法测定。用修改的Baars培养基,其成分为乳酸钠(60%) 6mg, NH₄Cl 1g, KH₂PO₄ 0.5g, MgSO₄·H₂O 2g, Na₂SO₄ 0.5g, CaCl₂·6H₂O 0.1g, 陈海水1000ml, pH 7.0-7.5。分袋磨口试管,每支15ml,高压灭菌。使用前每管滴加新配制的过滤除菌的10%的硫酸亚铁铵4滴和1%的抗坏血酸2滴。定量称取海泥样品,用无菌水按倍比稀释并分别接种于各组试管,置30℃恒温箱中培养7-21d,观察计数管底呈黑色者为阳性。

1.4 其它环境因子的监测

为了研究硫酸盐还原菌的影响,必须控制两个试验槽中的其它环境参数基本保持不变。在本试验中监测的环境参数有海泥电导率, pH, 氧化还原电位, 海泥温度、盐度等,测定仪器为SY-5型电导-pH/mV-温度计。

1.5 电化学腐蚀参数测量

在试验期间测定了处在含硫酸盐还原菌和不含硫酸盐还原菌泥中试样的电偶电流及电偶试样和非电偶试样的腐蚀速度,以确定该细菌对电化学腐蚀的影响程度。

1.6 试验过程

将准备好的A₃钢样,等距离的埋在有菌泥中和灭菌泥中。每个槽中,各埋6块钢样,其中3块为电偶试样,3块为非电偶试样。泥样上部分别注入普通海水(有菌槽)和灭菌海水(灭菌槽)。两槽之间用多支饱和氯化钾-琼脂盐桥导通,使电偶构成回路。有菌槽和灭菌槽中的钢样通过一开关相连构成电偶。在测定电偶电流时,用开关切断回路。平时接通回路(图1)。试验共进行26d。试验结束后,取出试样,用试验前同样的方法酸洗除锈,无水酒精脱脂,吹干,置于干燥器中,24h后称重,计算腐蚀速度。

2 实验结果讨论

2.1 硫酸盐还原菌的数量随时间的变化

在实验期间硫酸盐还原菌的数量随时间的变化示于图 2。由图 2 可看出有菌槽中(虚线)的硫酸盐还原菌的数量基本保持恒定,大约在 2.4×10^3 个/g 湿泥。在灭菌槽中硫酸盐还原菌的数量一直为零。说明灭菌比较彻底,同时在实验期间没有受到污染。其它环境参数在实验期间基本保持恒定,说明实验条件的控制是合乎要求的。

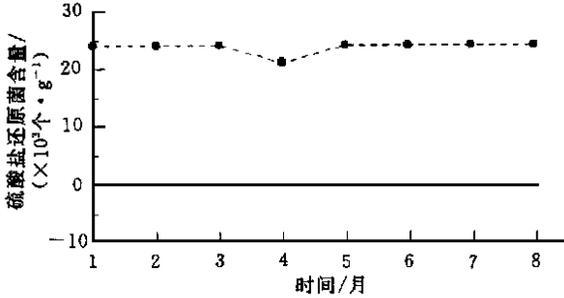


图 2 硫酸盐还原菌含量随时间的变化

Fig. 2 The change of sulfate reducing bacteria with time

2.2 A₃ 钢的电偶电流随时间的变化

A₃ 钢的电偶电流随时间的变化示于图 3。由图 3 可以看出,同一种钢种,埋在有菌泥和灭菌泥中的两试片之间都形成了电偶,电偶电流的大小随时间有所变化。A₃ 钢电偶电流开始向正方向变,以后变为负值。即在有菌泥中的钢样变为电偶对的阳极,使钢样的腐蚀有一定程度的增加,在灭菌泥中的钢样是电偶对的阴极,其钢样受到一程度的保护。这一结果可以用来解释海底输油管线在穿过有菌泥和无菌泥的跃变区时,在有菌泥侧有较严重的局部腐蚀的现象。

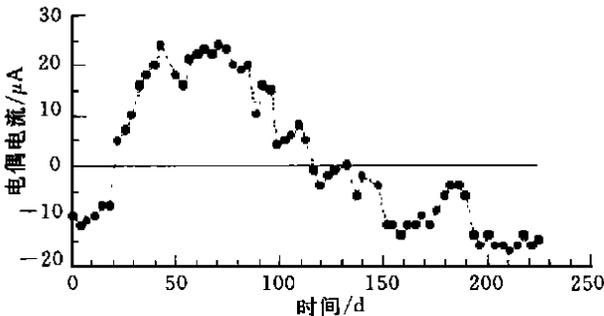


图 3 电偶电流随时间的变化

Fig. 3 The change in galvanic current with time

2.3 A₃ 钢在有菌泥中和灭菌泥中的腐蚀速度

A₃ 钢在有菌泥中和灭菌泥中的腐蚀速度列于表 1。由表 1 可以看出,在有菌泥中的腐蚀速度均大于在灭菌泥中的腐蚀速度。A₃ 钢在有菌泥中的腐蚀速度是灭菌泥中腐蚀速度的 5.5 倍。说明细菌对钢铁腐蚀有明显的影

速度可以看出, 由于电偶的形成, 在有菌泥中的电偶钢样的腐蚀速度比非电偶试样的腐蚀速度有所增加, 而灭菌泥中的电偶试样的腐蚀速度有一定的减少。根据计算, A₃ 钢的电偶加速作用为 11.4%。

表 1 A₃ 钢在不同条件下的腐蚀速度(mm/a)

Tab. 1 The corrosion rate(mm/a) of A₃ steel in different condition

实验条件	灭菌泥中 试样编号	腐蚀速度	平均腐 蚀速度	有菌泥中 试样编号	腐蚀速度	平均腐 蚀速度
电偶实验	A141	0.008 3	0.007 7	A 105	0.051	0.049
	A145	0.007 5		A 107	0.047	
	A161	0.007 4		A 119	0.049	
非电偶实验	A166	0.007 8	0.008 9	A 120	0.046	0.044
	A167	0.009 0		A 124	0.040	
	A170	0.009 8		A 137	0.046	

3 结论

3.1 电偶腐蚀

同一种钢埋在有菌泥和灭菌泥中的试片之间都产生了电偶腐蚀。在有菌泥中的钢样为电偶对的阳极, 在灭菌泥中的钢样为电偶对的阴极。电偶作用对 A₃ 钢腐蚀的加速率为 11.4%。

3.2 硫酸盐还原菌对钢铁腐蚀的作用

硫酸盐还原菌对钢铁腐蚀有重要作用, A₃ 钢在有菌泥中的腐蚀速度是灭菌泥中腐蚀速度的 5.5 倍。

参 考 文 献

- 李言涛, 侯保荣, 1997. 钢在不同海底沉积物中的腐蚀研究. 海洋与湖沼, 28(2): 179—184
- 李言涛, 李延旭, 侯保荣等, 1998. 低合金钢在海洋各腐蚀区带的锈层研究. 海洋与湖沼, 29(6): 651—655
- 张经磊, 侯保荣, 郭公玉等, 1995. 海水海泥跃变区钢铁电化学腐蚀行为研究. 海洋与湖沼, 26(1): 98—102
- 侯保荣, 郭公玉, 孙可良等, 1985. 合金元素对低合金钢在不同区带耐腐蚀性能影响的研究. 海洋与湖沼, 16(2): 116—120
- 侯保荣, 西方笃, 水流, 1995. 钢材在海水—海气交换界面区的腐蚀行为. 海洋与湖沼, 26(5): 514—519
- 黄彦良, 侯保荣, 1998. 应力腐蚀开裂的一种概率竞争机制. 海洋与湖沼, 29(6): 646—650
- 黄彦良, 侯保荣, 1999. 钢在海洋沉积物中的腐蚀电化学测量技术. 海洋与湖沼, 30(1): 25—27
- Schumacher M, 1979. 李大超, 杨荫译, 1985. 海水腐蚀手册. 北京: 国防工业出版社, 10
- King R A, 1980. Prediction of comosiveness of sea bed sediment. Materials Perfomance, 19: 39—43
- Schmide R L, 1980. Gather of Comosion Products from Stainless Steel in Marine Sediment and Seawater, Part 1, Northeast Pacific Pelagic Red Clay, Pacific Northeast Tab. Riceland, Wash, 45

EFFECT OF SULFATE REDUCING BACTERIA ON GALVANIC ACTION OF A₃ STEEL IN SEA MUD

ZHANG Jing- lei, HOU Bao- rong, LIU Yu- shan, GUO Gong- yu
(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Abstract The effect of sulfate reducing bacteria(SRB) on corrosion of steel is a main factor in sea mud. In this paper, the effect of SRB on galvanic action of A₃ steel in sea mud has been studied in laboratory under simulated conditions. The test was performed in two large plastic troughs for 261 days. The size of A₃ steel sample was 20cm × 10cm × 0.3cm. The content of SRB in sea mud was measured by MPN tri- tube method and kept basically no change with time during the test is shown in Fig. 2. The conductance, pH, potential of oxidation- reduction, temperature, salt content in sea mud was measured by an SY- 5 type conductance- pH/mV- thermometer. The corrosion rate was measured by weight loss method and the result obtained is shown in table 1. The galvanic current was measured by zero- resistance current meter, and the change of galvanic couple current of A₃ steel samples between bacterial and bacteria- free sea mud with time is shown in Fig. 3. The results show that(1) the corrosion rate of A₃ steel in bacterial sea mud is 5.5 times that in bacteria- free sea mud; (2) galvanic corrosion occurs between steel samples (with the same properties) buried in bacterial and bacteria- free sea mud. The steel samples in the bacterial sea mud were the anode of galvanic couple and the steel samples in the bacteria- free sea mud were the cathode of galvanic couple. Accelerate rate of galvanic action on corrosion of anodic samples is around 11.4%.

Key words Sea mud Sulfate reducing bacteria(SRB) Steel Galvanic action

Subject classification number P741