

2002-05-28

Corrosive Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Microbiological Medium

Jing LIU

Hong-bo FAN

Hai-ping XU

Jia-shen ZHENG

Li-ming XU

Zong-qiang MAO

Recommended Citation

Jing LIU, Hong-bo FAN, Hai-ping XU, Jia-shen ZHENG, Li-ming XU, Zong-qiang MAO. Corrosive Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Microbiological Medium[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(2): 186-190.

DOI: 10.61558/2993-074X.1457

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)02-0186-05

碳钢在微生物介质中的腐蚀电化学行为

刘靖^{1*}, 范洪波², 徐海平², 郑家桢², 许立铭², 毛宗强¹

(1. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084; 2. 华中科技大学化学系, 湖北 武汉 30074)

摘要: 硫酸盐还原菌(SRB)生长代谢, 溶液 pH 值从 7.5 下降到 5.8, 并在碳钢表面形成生物膜, 改变了生物膜下碳钢表面的微环境, 促进碳钢点蚀的形成. 清除表面的腐蚀产物后, 碳钢基体表面为分布不均匀的溃斑, 发生严重的点蚀行为. 而 SRB 的活性和生物膜的结构诱发碳钢腐蚀的形成和生长, 在微生物快速生长过程中出现明显的氢扩散电流峰, 加剧碳钢的渗氢行为. 采用电化学阻抗(EIS)研究了碳钢在微生物腐蚀过程中生物膜的结构与腐蚀相应的变化关系.

关键词: 硫酸盐还原菌; 碳钢; 腐蚀; 交流阻抗

中图分类号: Q939.98; TG172.7

文献标识码: A

在油田注水系统和工业循环冷却水系统中, 硫酸盐还原菌(SRB)是微生物腐蚀(MIC)的主要因素之一^[1]. 研究发现 SRB 在厌氧条件下大量生长和繁殖, 产生粘液物质, 加速垢的形成, 造成注水管道的堵塞. 且管道设施在 SRB 菌落下处发生局部腐蚀, 以致出现局部腐蚀穿孔, 造成很大的经济损失^[2-4]. 本文研究了含有 SRB 的培养基中, SRB 生长代谢形成生物膜, 改变了生物膜下碳钢表面的微环境, 促进碳钢点蚀的形成. 细菌在生长代谢过程中改变了碳钢的电极电位, 溶液 PH 值下降, SRB 的活性和生物膜的结构诱发碳钢腐蚀的形成和生长, 在 MIC 腐蚀的过程中加剧碳钢的渗氢行为. 采用交流阻抗技术和扫描电子显微镜(SEM)对腐蚀产物膜的结构进行分析.

1 实验方法

1.1 菌种来源, 培养基及培养条件

菌种取中原油田污水. 采用 APF-RP38 推荐的培养基和实验条件^[5].

1.2 电化学测试分析

研究电极为 Q235 钢, 用环氧树脂密封, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 试系统, 交流阻抗使用的正弦波幅值为 10 mV.

1.3 碳钢氢扩散测定

采用一种自制双池氢扩散测试装置, 在氧化池中注入 0.2 mol/L NaOH 溶液, 在充氢池中

收稿日期: 2001-12-04

* 通讯联系人, Tel: (+86-10) 62772055, E-mail: jliue@sohu.com

注入经消毒的培养基,接种 SRB 后,在 37 ℃ 下恒温培养,夹在两池之间的碳钢片厚度约为 0.2 mm,其中一面电镀一层镍,以防止碳钢表面在氢氧化钠溶液中钝化和浸蚀。在氧化池碳钢电极加一恒定电位,跟踪测试氢扩散电流。

1.4 腐蚀产物的表面分析

将实验试样在 37 ± 1 ℃ 恒温培养 14 d 后,取出覆盖生物膜试片,移入厌氧操作箱中,用不同浓度的乙醇溶液逐级脱水处理(50 %、70 %、80 %、90 %、95 % 的酒精系列溶液中脱水各 10 min,100 % 的酒精中脱水 30 min),然后,将样品置于氮气气氛下自然干燥。用扫描电子显微镜(SEM)对生物膜形貌进行了分析^[6]。

2 结果与讨论

2.1 开路电位和溶液的 PH 变化

用 HA 501 型恒电位仪记录碳钢自腐蚀电位随浸泡时间的变化(见图 1)。

从图 1 可以看出,碳钢在纯培养基和接种了 SRB 的培养基中,开路电位随着浸泡时间不同有所不同。在空白培养基中,腐蚀电位基本上保持稳定,取出电极,观察其表面并未发现有明显的腐蚀。而在接种了 SRB 的培养基中,碳钢的自腐蚀电位经初始快速正移后,于第 4 天电位即向负方向快速移动,至第 6 天以后腐蚀电位又缓慢正移。这是由于 SRB 结束两天的延滞期后,菌量呈现指数级增长,生长代谢加快,产生大量的代谢产物,吸附在电极表面,且电极表面的腐蚀产物膜较致密,使得电位快速正移。持续生长 4 d 后,电极表面由于 SRB 生长代谢出现酸化,pH 从 7.5 下降到 5.8(见图 2),腐蚀产物膜变疏松,电位又开始快速负移,腐蚀速度加快。

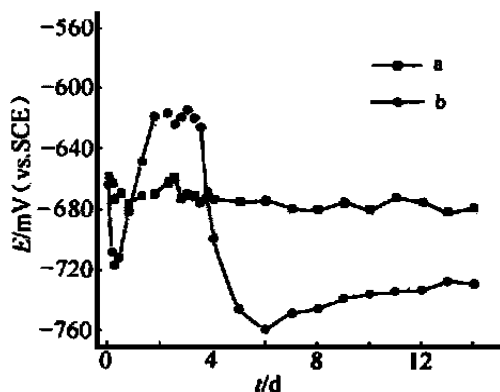


图 1 碳钢自腐蚀电位随浸泡时间变化
(a) 无菌, (b) 有 SRB 菌

Fig. 1 Free corrosion potential Vs exposure time for carbon steel
(a) sterile, (b) SRB inoculated

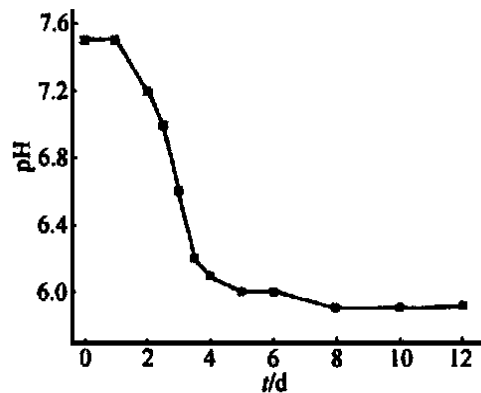


图 2 接种 SRB 菌溶液 pH 随浸泡时间变化

Fig. 2 pH Vs exposure time in the solution with SRB inoculated

2.2 交流阻抗分析

电化学阻抗测试采用英国 Solartron 1250FRA、Solartron 1286ECI 和 PC 机进行分析,在自腐蚀电位下进行测试,其信号频率范围从 2 mHz 到 10 kHz,对数扫频,每倍频程 5 步,正弦波幅值为 10 mV. 其电化学阻抗行为见图 3.

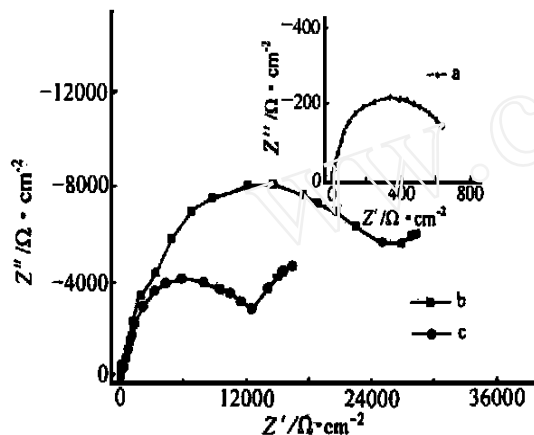


图 3 碳钢在含 SRB 介质中腐蚀过程不同时间的交流阻抗 Niquist 图(a) 1 d;(b) 2.5 d;(c) 7 d

Fig. 3 Niquist plots for carbon steel in different time in culture medium of in the presence of SRB.

(a) 1 d;(b) 2.5 d;(c) 7 d

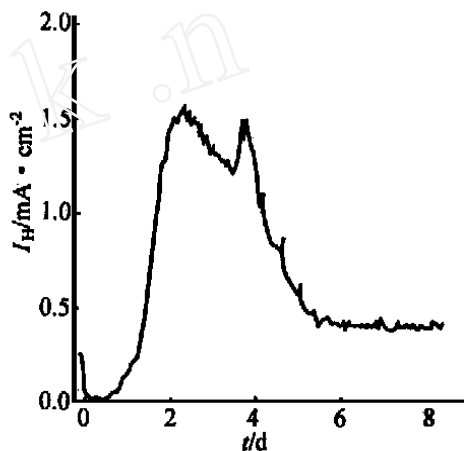


图 4 碳钢在含 SRB 介质中腐蚀过程的氢扩散行为

Fig. 4 Hydrogen permeation curve for carbon steel during SRB growth

采用等效电路对所测得的 EIS 数据拟合. 数据解析表明,在接种 1h 后培养基介质中碳钢电极表面的极化电阻(图 3a)为 $0.7 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$,浸泡 3 d 测得碳钢电极表面的极化电阻(图 3b 中)为 $22 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$,该容抗弧可以认为是由碳钢表面腐蚀产物(主要是 FeS)膜形成的. 在浸泡 14 d 后,碳钢电极表面的极化电阻(图 3c 中) R_p 为 $14 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$. 比较这些数据可以看出,随着细菌的加入电极表面的极化电阻由 $0.7 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $22 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$. 从上面分析可知,当接种 SRB 后即在极表面生成了生物膜,生物膜的存在阻碍了溶液介质与电极的接触. 浸泡 14 d 后,由于生物膜较疏松,且有一定厚度,其比表面较大,故电极表面界面电容减小. 而随着 SRB 的生长繁殖,细菌的新陈代谢产物及腐蚀产物促进了电极的去极化过程,表现在图 3c 中溶液的极化电阻较图 3b 中的小. 因此,生物膜结构的变化对电极过程产生了一定影响,进而导致了碳钢基体表面的电化学性质的不均匀性,促进了碳钢腐蚀的形成和发展.

2.3 微生物腐蚀过程中的氢扩散行为

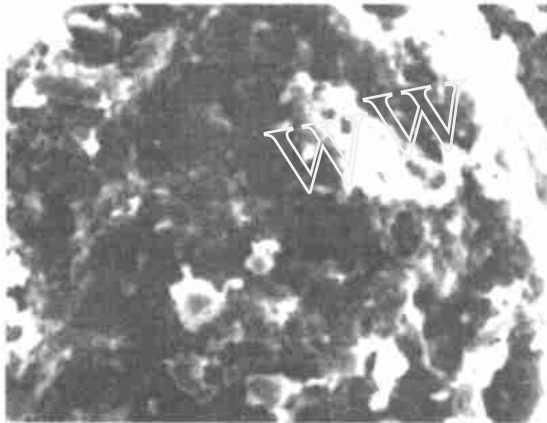
用华中科技大学研制的腐蚀测试系统,对碳钢在含 SRB 介质中腐蚀过程进行跟踪,记录腐蚀过程中氢扩散电流 I_H 变化,如图 4 所示.

从图 4 可知,SRB 菌经过 1 d 的延滞期后,开始快速生长,代谢产生大量的 S^{2-} 及其它一

些酸性物质,溶液酸化,在 1.5~3.5 d 出现一个大的电流峰,于第 4 天又出现一个电流峰,此时可能由于碳钢处于快速腐蚀状态,加剧氢扩散行为所致。

2.4 腐蚀产物的表面分析

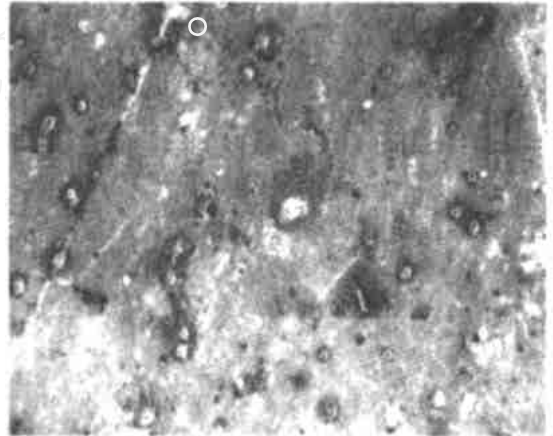
碳钢在经接种 SRB 的培养基中,于 37 ℃ 恒温培养 2 周,按实验方法 2.4 处理后,用扫描电子显微镜(SEM)对腐蚀产物形成的生物膜结构和清除腐蚀产物后金属的表面形貌进行分析,结果见图 5、图 6。



1000×

图 5 碳钢表面腐蚀产物 SEM 照片

Fig. 5 SEM of corrosion products for carbon steel in culture medium inoculated with SRB



100×

图 6 清除腐蚀产物后碳钢表面 SEM 照片

Fig. 6 SEM of the metal surface after corrosion products for carbon steel were removed

从图 5 和图 6 可以看出,碳钢表面腐蚀产物膜多孔松散,清除表面的腐蚀产物后,碳钢该基体表面呈现分布不均匀的溃斑,即发生严重的点蚀行为。

在含 SRB 的介质中,生物膜的形成和发展对碳钢的局部腐蚀的发生起了重要作用,生物膜的形成改变了生物膜下碳钢表面的微环境,导致了碳钢基体表面的电化学性质的不均匀性,随着 SRB 的生长繁殖,细菌的新陈代谢产物及腐蚀产物促进了电极的去极化过程,进而加速碳钢的腐蚀的形成和发展。

3 结 论

1) 碳钢表面腐蚀产物膜多孔松散,清除表面的腐蚀产物后,碳钢基体表面为分布不均匀的溃斑,发生严重的点蚀行为。

2) 在培养介质中,SRB 生长代谢形成生物膜,溶液 pH 值从 7.5 下降到 5.8,改变了生物膜下碳钢表面的微环境,促进碳钢点蚀的形成。

3) SRB 的活性和生物膜的结构诱发碳钢腐蚀的形成和生长,在微生物快速生长过程中出现明显的氢扩散电流峰,加剧碳钢的渗氢行为。交流阻抗测试表明碳钢在微生物腐蚀过程中生物膜的结构发生变化。

Corrosive Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Microbiological Medium

LIU Jing¹ * ,FAN Hong-bo² ,XU Hai-ping ,ZHENG Jia-shen² ,
XU Li-ming² ,MAO Zong-qiang¹

(1. *Institute of Nuclear Energy Technology(INET) , Tsinghua University, Beijing 100084, China;*
2. *Chem. Dept. , Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)*

Abstract : Sulfate-reducing bacteria (SRB) grows and propagates , PH of the solution is dropped from 7.5 to 5.8 ,and forms the biofilms on carbon steel in culture medium. The micro-environment on the surface of carbon steel is changed under the biofilms ,the factors accelerate the formation of the pitting corrosion. When the biofilm on carbon steel is cleaned out ,the surface of carbon steel have the non-uniform pitting corrosion. The activity of SRB and the porous structure of biofilms induced the initiation and development of the pitting corrosion of carbon steel. The process of microbiologically induced corrosion (MIC) involves the development of SRB activity ,which promotes the permeation of hydrogen into the carbon steel. The relation of the structure of biofilms and corrosion was also studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) .

Key words : Sulfate-reducing bacteria , Carbon steel , Corrosion , Electrochemical impedance spectroscopy .

References :

- [1] Javaherdashti R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria :past ,present and future[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials* ,1999 ,46(3) :173 ~ 180.
- [2] Postgate J R. *The Sulfate Reducing Bacteria*. 2nd edition[M]. Cambridge ,England :Camb. Univ. press ,1984. 5 ~ 27
- [3] King R A ,Miller J D A ,Smith J S. Corrosion of mild steel by iron sulfides[J]. *Brit. Corros. J.* ,1973 ,8 :137 ~ 141.
- [4] Frankin M J ,White D C ,Isaac H S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel[J]. *Corrosion Science* ,1991 ,32 :945 ~ 952.
- [5] Postgate J R. *The Sulfate-reducing Bacteria*[M]. Cambridge :1979. 9 ~ 23.
- [6] Liu Hongfang ,Xu Liming ,Zheng Jiashen , et al ,A study on the method of identification of different kinds of sulfate-reducing bacteria[J]. *J. Huazhong University of Science and Technology* ,1999 ,27(6) :113 ~ 114.