

硫酸盐还原菌的含硫代谢产物在加速碳钢腐蚀中的作用

李付绍¹ 安茂忠^{*1} 刘光洲² 段东霞²

(¹ 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 应用电化学阻抗谱(EIS)研究了硫酸盐还原菌(SRB)对碳钢腐蚀过程的促进作用,应用稳态极化法研究了 SRB 代谢硫化物对碳钢阳极活性溶解的增强作用。研究表明,代谢硫化物通过对铁的吸附增强了碳钢阳极活性溶解,因为依据吸附态 E -pH 图可知,在很宽的电位范围和 pH 值范围内,硫在铁上都能以稳定的吸附态存在。吸附态硫提升了碳钢表面铁原子能量,使铁阳极溶解所需活化能降低,从而增强其阳极溶出过程。

关键词: 硫酸盐还原菌; EIS; 阳极活性溶解; 吸附态 E -pH 图; Tafel 斜率

中图分类号: O614.81+1; O646; TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0013-06

Roles of Sulfur-containing Metabolites by SRB in Accelerating Corrosion of Carbon Steel

LI Fu-Shao¹ AN Mao-Zhong^{*1} LIU Guang-Zhou² DUAN Dong-Xia²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao, Shandong 266071)

Abstract: Effects of sulfate-reducing bacteria(SRB) activities on the acceleration of corrosion of carbon steel were studied by EIS and the role of sulfur-containing metabolites by SRB in enhancing the anodic active dissolution of carbon steel was investigated by steady-state polarization technique. The results show that sulfur-containing metabolites in the form of adsorbed sulfur on iron enhance the anodic active dissolution of carbon steel. The adsorbed sulfur raises the energy of surface iron atoms of carbon steel, reduces the necessary activation energy for their dissolution from metal matrix and thus enhancing the anodic active dissolution.

Key words: sulfate-reducing bacterium (SRB); EIS; anodic active dissolution; E -pH diagrams for adsorbed species; Tafel slope

硫酸盐还原菌(SRB)对无氧环境中碳钢或铁的腐蚀促进作用已经被大量报道和广泛研究^[1]。从腐蚀过程的阴极反应来看,这有悖于通常的腐蚀规律。因为,在有氧的潮湿环境中,氧易于腐蚀钢材而产生铁锈;而在无氧的介质中,腐蚀过程的阴极反应通常为氢的析出,其反应可用多个步骤进行描述,反应速度通常会受到其中的一个或几个步骤控制。所以,在无氧的中性介质中,腐蚀速度通常都较低。然而,在有 SRB 存在时,SRB 生长代谢活动却

能明显地促进腐蚀,SRB 在腐蚀过程中的作用表现为两个方面:一是通过代谢产物硫化氢的间接作用, $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$,这比直接还原水的速度快^[2],与此同时,生成的 FeS 与铁基体接触时还能对阴极析氢产生催化作用而形成腐蚀电偶对^[3,4];二是 SRB 菌体自身直接参与电子的转移过程^[5],其步骤如下:

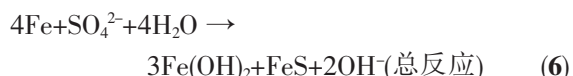


收稿日期:2008-05-12。收修改稿日期:2008-08-13。

青岛市科技局项目(No.YK010403)基金资助。

*通讯联系人。E-mail: mzan@hit.edu.cn

第一作者:李付绍,男,30岁,博士研究生;研究方向:腐蚀电化学。



其中,反应(4)指出 SRB 通过氢化酶的作用消耗阴极氢而使腐蚀加速。在后来的研究中,SRB 氢化酶的作用已得到实验的证实,从而使该理论得以修正和完善^[6-9]。值得关注的是,近来发现了一种新的 SRB 菌种,其在铁作为唯一的电子授体时还原硫酸盐的速度比普通噬氢 SRB 的速度更快,表明该种细菌与金属基体接触而得到电子的方式更为直接^[10]。由此可见,从腐蚀过程的阴极反应来看,即使是在无氧的中性环境中也可以预见 SRB 对碳钢或铁的腐蚀促进作用。

以上是从阴极去极化的角度探讨 SRB 加速碳钢腐蚀的机理。事实上,腐蚀过程是受多方面因素影响的,特别是腐蚀过程的阳极反应,受介质的物理化学性质等许多因素的影响。铁的阳极溶出过程同样需要经历复杂的反应步骤^[11],SRB 的生长代谢常常对环境介质的各种状态参数(如 pH 值、溶解氧量、氧化-还原电位、硫化氢含量等)产生或多或少的影 响^[12],随着介质状态参数的变化,铁的阳极反应过程也将发生显著的变化。但是,目前关于 SRB 对碳钢腐蚀阳极过程影响的研究还很少。本文将重点探讨 SRB 代谢活动对碳钢腐蚀过程阳极行为的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

所用化学试剂均为分析纯,腐蚀试样为 Q235 普通碳钢^[13]。

1.2 试样准备

试样切割成圆块状,直径为 11.2 mm,厚度为 5 mm,底面积约为 1 cm²。试样用环氧树脂封涂并保留一个底面作为研究面。用水磨砂纸逐级打磨至 1200#,并用蒸馏水清洗以及无水乙醇除油。

1.3 含 SRB 腐蚀介质的制备

所用 SRB 菌株从青岛附近的海泥中通过分离纯化而得,SRB 生长的介质采用调整过的 Postgate's C 培养基^[14],其组成为: NH_4Cl 1 g·L⁻¹, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2 g·L⁻¹, Na_2SO_4 1 g·L⁻¹, K_2HPO_4 0.5 g·L⁻¹, CaCl_2 0.1 g·L⁻¹, 乳酸钠 9 mL·L⁻¹, 酵母膏 1 g·L⁻¹, Vc 0.3 g·L⁻¹。用青岛附近海岸的干净海水溶解, HCl 或 NaOH 调节 pH 值至 7.0~7.2, 罐装后在高压蒸汽锅 121 ℃下

灭菌 20 min。SRB 腐蚀试验中,每升培养基接入培养了 2 d 的菌种 25 mL(大约 2.0×10^8 cfu·mL⁻¹),接菌后将瓶口用橡皮塞封严以使介质与大气隔绝。

1.4 电化学测试

电化学测试采用 2273 电化学系统,测量采用 3 电极体系。为了研究 SRB 对碳钢腐蚀行为的影响,其电化学阻抗谱(EIS)在接菌 SRB 介质(M_{SRB})和灭菌介质(M_{CTR})中浸泡时测得。每天至少测量 1 次,相对于开路电位施加的交流电信号的振幅为 5 mV,测量的频率范围为 100 kHz~1.6 mHz。

为了揭示 SRB 代谢硫化物对碳钢活性溶解的影响,稳态阳极极化曲线测量主要在 4 种介质中进行:(1) 氮气除氧 20 min 的灭菌培养基 (M_1);(2) 氮气除氧 20 min 的灭菌培养基+2 mmol·L⁻¹ 的 Na_2S (M_2),这与 SRB 在培养介质中的最大产硫量相当;(3) 接 SRB 后生长 2 d 的培养基(M_3);(4) 接 SRB 后生长 4 d 的培养基(M_4)。需要说明的是,之所以没有对介质 M_3 和介质 M_4 通氮气除氧,出于两方面考虑:一是保持其中硫化物的原始状态,二是其中的氧将很快被消耗殆尽。测试前电极在介质中静置 10 min,然后在 -1.4 V(vs SCE)进行阴极还原,以获得可重现的初始表面状态,电位扫描速度为 1 mV·s⁻¹。每组测试均采用至少 3 个平行样。

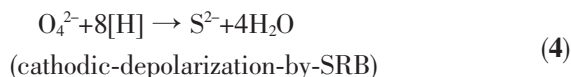
2 结果与讨论

2.1 SRB 的生长及对介质本体参数的影响

SRB 在 25 ℃下培养,培养 4 d 后的生长和代谢情况可以通过加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 检验,结果反应生成了浓黑色的硫化亚铁沉淀,其反应如下

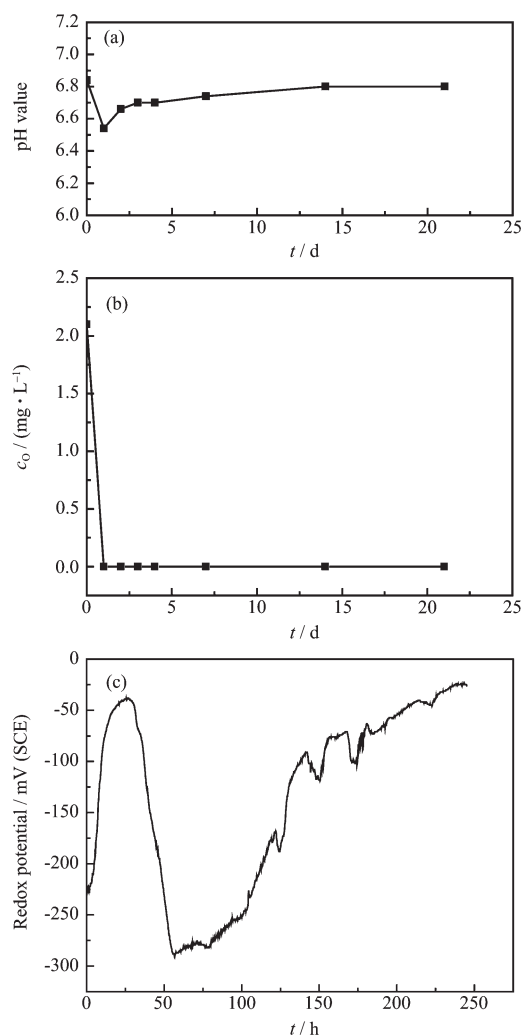


S^{2-} 是由于 SRB 的代谢产生



并且会散发出浓烈的臭鸡蛋味。

介质的状态参数(如 pH 值、溶解氧量、氧化-还原电位等)是影响腐蚀过程的主要因素,对这些参数的监测有利于对腐蚀过程的了解。SRB 的生长代谢过程对介质 pH 值、溶解氧(c_0)、氧化-还原电位的影响如图 1。从图 1(a)可以看出,SRB 对介质的 pH 值影响不大。第 1 d 降低较多,从开始时的 6.84 降为 6.54 左右;第 2 d 以后,则基本保持在 6.66~6.80 之间。最初 pH 值的降低应该与营养物质的发酵过程有关,随后 pH 值的升高可能与代谢硫化物的水解



Zero time corresponds to inoculation of SRB; Note in particular: (c) was obtained when the bottle was open

图 1 介质 pH 值(a), c_o (b), 氧化还原电位(c)随 SRB 生长的变化

Fig.1 Changes of pH (a), c_o (b) and redox potential (c) in bulk with SRB growth

有关($S^{2-}+H_2O \rightarrow HS^-+OH^-$)。而图 1(b)表明,随着 SRB 的生长代谢,介质中的溶解氧浓度迅速降为 0。但是,目前还不能确定氧是通过何种途径被消耗的,有可能被细菌消耗,也有可能被低价代谢硫化物还原。由于 SRB 介质的氧化-还原电位在很大程度上由代谢硫化物的性质决定。图 1(c)表明,开始由于接菌体中含有大量硫化物使得氧化还原电位较低,但此时 SRB 的代谢活动还没充分体现出来,空气中氧的进入使其电位逐渐升高;当 SRB 的活动开始以后,电位又迅速下降。从图中可以看出,在 2 d 左右 SRB 的生命活性最高,而在 4 d 左右时代谢产

物活性最好。

2.2 阻抗谱特征

从图 2 可知,碳钢在灭菌介质中不同浸泡时间的阻抗谱特征变化不大。从图 2(a)阻抗复平面上看,呈现出 1 个容抗弧,通常解释为由腐蚀产物层引起^[15];而且从图 1(b)和(c)可看出,对应着 1 个时间常数,低频端阻抗有增大的趋势但总体变化不大。

图 3 表明,碳钢在接 SRB 介质中不同浸泡时间的阻抗谱特征变化显著。从图 3(a)阻抗复平面上看,

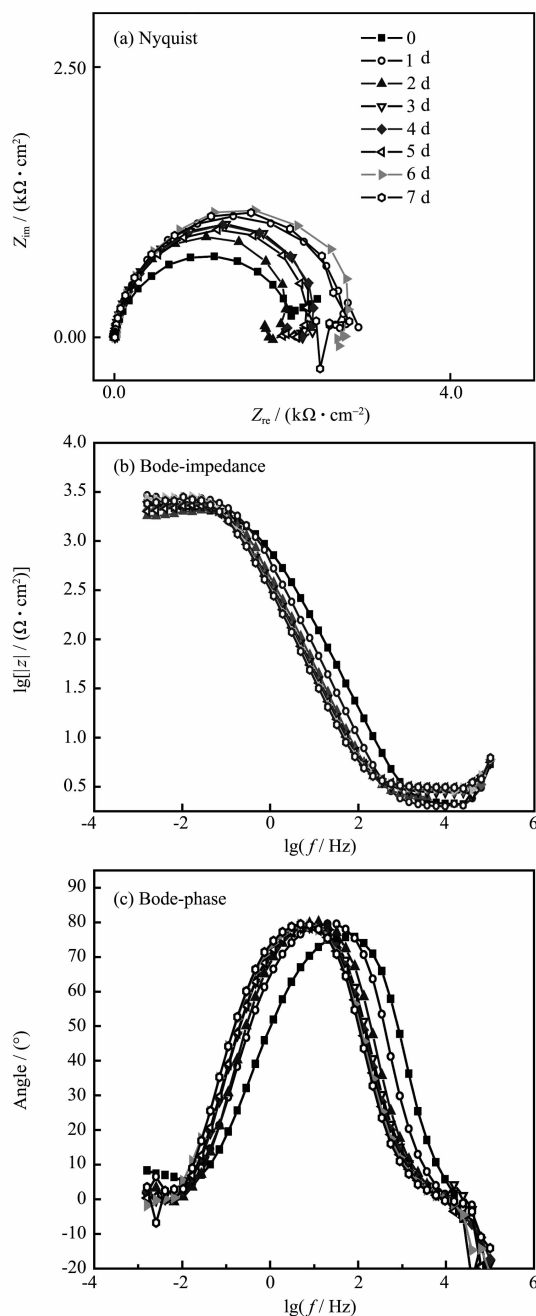


图 2 碳钢在 M_{CRR} 的阻抗谱随时间的变化

Fig.2 EIS evolution of carbon steel in M_{CRR}

前 2 d 内,呈现出 1 个容抗弧,同样也解释为由腐蚀产物层引起^[15],弧的半径随浸泡时间急剧增大,这种趋势与低频端的阻抗值一致(见图 3(b)),且数值可以增加很大的值,这应该与短时间内表面保护性硫化亚铁层的形成有关;第 3 d 以后,低频端阻抗则

急剧降低,这应该与表面生物膜的形成并导致保护性硫化亚铁层的局部破损紧密联系,进一步从图 3(b)和(c)看出,此时呈现出 2 个时间常数,高频段的时间常数可能与腐蚀产物层有关,低频段的时间常数可能与表面生物膜(或沉积层)的形成有关^[15]。

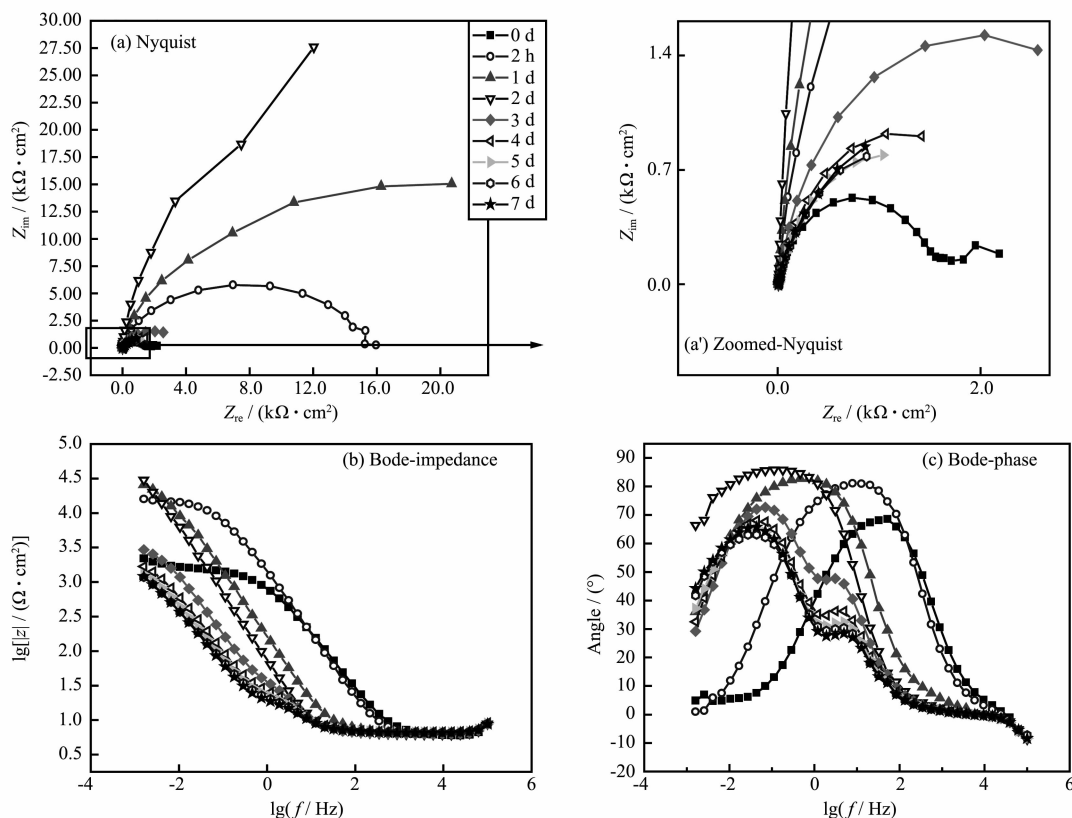


图 3 碳钢在 M_{SRB} 中的阻抗谱随时间的变化

Fig.3 EIS evolution of carbon steel in M_{SRB}

将碳钢在以上两种介质中不同浸泡时间低频端的阻抗模值 $|Z|_{\text{lowestf}}$ 对比列于表 1。在理论上,该参数大致等效于线性极化电阻 R_p ^[15]。从表 1 可以看出,碳钢在灭菌介质中的 $|Z|_{\text{lowestf}}$ 变化不大,总体上有变大的趋势,可能反映了腐蚀产物层质量的逐渐提高,而在 2 d 时阻抗最小,这可能与表面腐蚀产物层质量偶然性地降低相关。在 SRB 介质中,前 2 d

$|Z|_{\text{lowestf}}$ 急剧增大;第 3 d 后, $|Z|_{\text{lowestf}}$ 急剧降低到较小的数值。根据以上的分析,当碳钢表面形成保护性的硫化物层时,阻抗很大,未破损部分的阻抗与 3 d 后局部破损处的阻抗相比差距很大,由电阻并联的原理,此时阻抗主要反映的是局部信息,将局部阻抗表达为单位面积值,与灭菌介质相比,3 d 后 SRB 介质中碳钢局部腐蚀速度是很惊人的。

表 1 图 2(b)和图 3(b)中低频端 1.6 mHz 的阻抗模值

Table 1 Impedance modulus at the lowest frequency of 1.6 mHz in Fig.2(b) and in Fig.3(b)

Medium	Time / d	0	1	2	3	4	5	6	7
MCTR	$ Z _{\text{lowestf}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2 443	3 070	1 792	2 359	2 060	2 003	2 675	2 408
MSRB	$ Z _{\text{lowestf}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2 193	25 603	30 120	2 935	1 683	1 306	1 175	1 205

2.3 碳钢的阳极溶出行为

图 4 是碳钢在 4 种不同介质中的稳态极化曲线。从中可以看出,不同介质对碳钢活性溶解的影

响程度是不一样的。无论是在有 SRB 代谢硫化物的介质 M3 和 M4 中,还是在有化学硫 S^{2-} 的介质 M2 中,碳钢的活性溶解都明显增强,其中,在 M4 中活

性溶解能力最强,这可能与介质中硫浓度的升高有关。如果把电流为 0 的区域放大可以知道,碳钢在不同介质中的腐蚀电位不同(见表 2),其差异可能与介质对阴极去极化的能力不同有关,腐蚀电位的正移可能与阴极去极化的加速相联系。另外,利用该区域的电流-电位线性关系,可以求得线性极化电阻 R_p ,计算结果并入表 2。通常由于铁的活性溶解会呈现出 2~3 个 Tafel 线性区^[16,17],而该体系在较高的过电位下没有 Tafel 线性区。这可能受介质和试验条件的限制,即随着电位的升高,电极表面溶出的亚铁离子浓度增加,亚铁离子在表面产生沉积层,铁的溶出受到传质过程的影响较大,从而阻碍了活性溶解的进行,使电流在较高的过电位下有所下降。利用低极化电位(50~80 mV)下的 Tafel 线性区来求腐蚀参数,其结果一同并入表 2。由表 2 可以看出,无论是在有生物硫化物还是在加入了化学硫化物的介质中,阳极 Tafel 斜率都明显低于单一的灭菌介质,碳钢在 M2 和 M3 介质中的腐蚀速率(I_{corr})与 M1 相比反而有所降低,这可能与表面硫化物层在

短时间内的保护行为有关,同时碳钢在 M2 和 M3 介质中极化电阻 R_p 的增大也可能与此有关。碳钢在 M4 中的腐蚀速率最大,为 $322.4 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,表明在 SRB 代谢较为充分的介质中腐蚀速率是最大的。此结果与通过阻抗谱得到关于 SRB 介质中的 $|Z|_{\text{lowest}}$ 变化趋势有很好的 consistency。

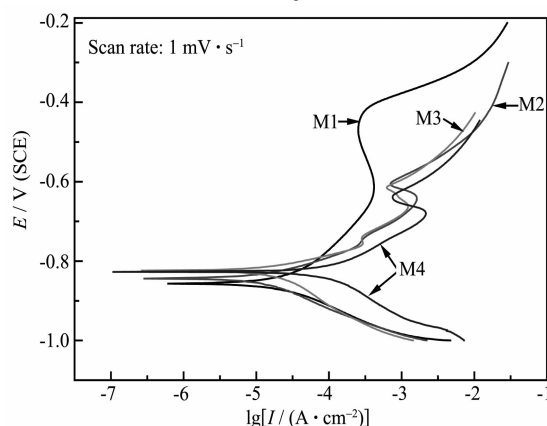


图 4 碳钢在不同介质中典型的阳极极化曲线

Fig.4 Typical anodic polarization curves of carbon steel in different media

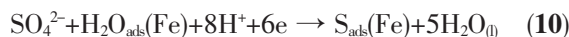
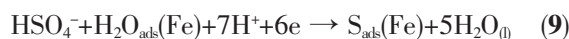
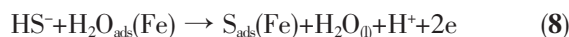
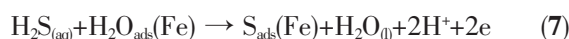
表 2 从碳钢在不同介质中的稳态极化曲线中所获得的腐蚀参数

Table 2 Parameters obtained from analysis of steady-state polarization curves of carbon steel in different media, among them the corrosion current was obtained by stern formula

Medium	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$b_a / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c / (\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
M1	-0.857	141 ± 1	84.8 ± 0.2	751 ± 7	70.5
M2	-0.844	69.4 ± 0.8	81.6 ± 0.3	1040 ± 16	36.2
M3	-0.824	49.7 ± 0.8	127.1 ± 0.5	760 ± 10	46.7
M4	-0.827	99.8 ± 0.8	120 ± 4	169 ± 1	322.4

2.4 SRB 腐蚀碳钢机理探讨

由以上的实验结果可知,SRB 的活动不但能对碳钢腐蚀反应的阴极去极化行为产生影响,而且对阳极溶出行为也产生很大的影响。与碳钢在单一灭菌介质中的腐蚀行为相比,无论是 SRB 代谢硫化物还是化学硫化物都对碳钢的活性溶解有增强作用,具体表现为减小了阳极溶出的 Tafel 斜率,体现出不同的溶出机制。上述研究表明,硫是影响碳钢活性溶解的主要因素之一,主要的推断是:不论是化学硫化物还是生物硫化物,虽然对活性溶解的影响程度有所区别,但它们对碳钢的活性溶解均表现出一致的增强行为,其作用形式表现为硫的吸附。关于吸附态硫对金属活性溶解的报道已见于对单晶镍和单晶镍铁合金的活性溶解的研究中^[18-20],据此也可以提出含硫代谢产物在铁上吸附将加速铁的活性溶解的观点^[21]:



硫能否以稳定的吸附态存在,我们可以依据 E -pH 图来判断。

E -pH 图是建立在热力学数据基础上的一种电化学研究手段。但常规的热力学数据通常不考虑物质的吸附态,所以,常规 E -pH 图预测到的某物种的稳定区将明显区别于吸附态的稳定区。基于此,后来提出了吸附态 E -pH 的概念,其作图原理与常规 E -pH 图没有区别,只是在进行热力学数据的计算时有所不同,吸附态的热力学数据通常是通过吸附等温线来求取。由此,基于 Langmuir 吸附模型的硫在铁上的吸附态 E -pH 图已经被前人计算出来^[21],其结论是:与三维态的硫化物和基态单质硫的稳定

区不同,硫在非常宽的电位范围和 pH 值范围都以稳定的吸附态存在,由此可见,含硫代谢产物在碳钢或铁上能以稳定的吸附态存在是有理论依据的。

吸附态硫能通过吸附使表面铁原子能量增加,使其与本体铁原子的金属键能降低,从而使溶解的活化能降低,进而催化活性溶解。

同时,处于 SRB 介质中的碳钢,通常会表现为生物膜下的局部腐蚀行为,吸附硫对铁阳极活性溶解的影响可用图 5 来说明,其中横轴表示金属电极表面到电解质溶液的距离,纵轴表示金属电极表面原子能量,硫的吸附提升了金属表面原子的能量,使金属溶出所需要的活化能降低,从而使金属的溶出速率增加。至此可以充分说明在 SRB 介质中以及在加入了 S^{2-} 的灭菌介质中为什么铁的活性溶解都明显增强。

此外,含硫代谢产物还可能以另外的方式增强阳极溶出过程,也就是由阴极氢向碳钢基体渗透后所导致,而 H_2S 是一种有效的氢渗透促进剂,它通过阻碍吸附氢的复合步骤($H_{ad}+H_{ad}\rightarrow H_2$)增大吸附氢向金属本体渗透的概率,表 1 所示碳钢在各种介质中的阴极 Tafel 斜率的区别也可能与硫对析氢过程的影响有关,氢的渗透则可能降低金属的内聚能(Cohesion)^[23],也能使铁的活性溶解加强。

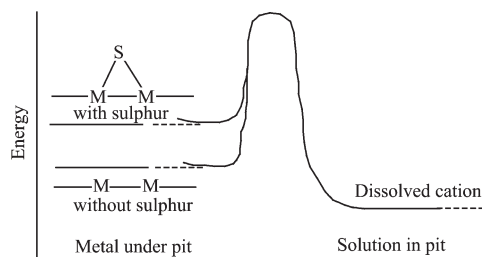


图 5 吸附态硫对金属键的弱化作用进而加速蚀孔中金属的溶解示意图^[22]

Fig.5 Weakening of the metal-metal bond by adsorbed sulfur and acceleration of the dissolution of the metal in the pit

3 结 论

通过测试分析碳钢在不同介质中的阻抗谱与稳态极化曲线,得出如下结论:

(1) SRB 加速了碳钢的腐蚀,SRB 的含硫代谢产物是通过对铁的吸附加速了碳钢的活性溶解;

(2) 吸附态的硫提升了碳钢表面铁原子的能量,降低了铁活性溶解所必需的活化能,从而使铁的活性溶解速度增加。

参考文献:

- [1] Marcus P, Oudar J. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. New York: Marcel Dekker Inc., **1995**.457~499
- [2] Costello J A. S. *Afr. J. Sci.*, **1974**,**70**:202~204
- [3] King R A, Miller J D A. *Nature*, **1971**,**233**:491~492
- [4] King R A, Miller J D A. *Br. Corros. J.*, **1973**,**8**:889~893
- [5] von Wolzogen Kuehr C A H, van der vlugt I S. *Water*, **1934**,**18**:147~165
- [6] Booth G H, Tiller A K. *Corros. Sci.*, **1968**,**8**:583~600
- [7] Iverson W P. *Science*, **1966**,**151**:986~988
- [8] van Ommen Kloeke F, Bryant R D, Laishley E J. *Anaerobe*, **1995**,**1**:351~358
- [9] da Silva S, Basseguy R, Bergel A. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**561**:93~102
- [10] Dinh H T, Kuever J, Mubmann M, et al. *Nature*, **2004**,**427**:829~832
- [11] CAO Chu-Nan (曹楚南). *Theory of Electrochemical Corrosion*, 2nd ed(腐蚀电化学原理). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.85
- [12] Kuang F, Wang J, Yan L, et al. *Electrochimica Acta*, **2007**,**52**:6084~6088
- [13] CHEN Qing-Heng(陈庆恒), WU Qian-Si(伍千思), YU Jie-Fu(于吉福). *China Guide to Grade of Iron and Steels*(中国钢铁材料牌号手册). Beijing: Chinese Standard Press, **1994**.31
- [14] Postgate J R. *The Sulfate Reducing Bacteria*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, **1984**.208
- [15] Miranda E, Bethencourt M, Botana F J, et al. *Corros. Sci.*, **2006**,**48**:2417~2431
- [16] Chin R J, Nobe K. *J. Electrochem. Soc.*, **1972**,**119**:1457
- [17] Douglas R. MacFarlane. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**,**133**:2240~2244
- [18] McCafferty E, Clayton C R, Oudar J. *Fundamental Aspects of Corrosion Protection by Surface Modification*. Pennington NJ: The Electrochemical Society, **1984**.173
- [19] Marcus P, Teissier A, Oudar J. *Surf. Sci.*, **1983**,**129**:432~446
- [20] Marcus P, Teissier A, Oudar J. *Corros. Sci.*, **1984**,**24**:259~268
- [21] Marcus P, Protopopoff E. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**,**137**:2709~2712
- [22] Marcus P, Oudar J. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. New York: Marcel Dekker Inc., **1995**.239~263
- [23] Oriani R A. *The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals*. Lahaina Maui: Electric Power Research Institute, **1993**.