

文章编号: 1004-0609(2003)05-1262-05

硫酸盐还原菌对海底土中锌腐蚀的影响^①

孙 成, 韩恩厚

(中国科学院 金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 利用微生物分析、交流阻抗测试技术、扫描电镜及表面能谱等方法, 在室内模拟条件下研究了海底土中硫酸盐还原菌对锌腐蚀的影响, 以及在以接菌及灭菌的海底土构成的宏电池腐蚀中锌的腐蚀行为。180 d 的试验结果表明: 海底土中硫酸盐还原菌增强锌的腐蚀, 锌在接菌泥中的平均腐蚀速率及点蚀深度均大于在灭菌泥中的平均腐蚀速率及点蚀深度, 平均腐蚀速率相差 7.0 倍, 点蚀速率相差 15.0 倍以上。在接菌和灭菌海底土构成宏电池时, 接菌海底土中锌作为阳极, 腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所增大, 加速率为 12.7%, 而在灭菌海底土中锌作为阴极, 腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所减小。

关键词: 锌; 海底土; 硫酸盐还原菌

中图分类号: TG 174.5

文献标识码: A

随着海洋资源的进一步开发, 海底管道、海底光缆及电缆等投资巨大的大型设施埋在海底土中, 但人们对海底土腐蚀性以及材料在海底土环境中的使用性能不甚了解^[1~8]。20 世纪 80 年代出现关于海底土腐蚀的报道, 有些试验结果表明: 在不同的海底土中钢铁的腐蚀速度相差 10 倍以上^[9]; King^[10]报道了如何对海底沉积物的腐蚀性进行评价; Olowe 等^[11]用穆斯堡尔谱、X 射线衍射等研究了碳钢在海底沉积物中的细菌腐蚀产物。海底土实际上是饱和了海水的土壤, 腐蚀环境比较复杂, 它既具有土壤的腐蚀特点, 又有海水的腐蚀特点。另外, 部分海底土中还含有大量的硫酸盐还原菌^[12], 会对金属设施造成比较严重的腐蚀。镀锌层作为防护层广泛应用于大气及海洋环境中, 锌牺牲阳极也广泛应用于海底管线及海洋结构件的防护, 因此, 本文作者研究了海底土中硫酸盐还原菌对锌腐蚀的影响。

1 实验

1.1 实验泥样

实验用海底土样取自营口海滨富含硫酸盐还原菌的泥样。其中一半采用 121 °C 高压蒸气灭菌, 另一半经 121 °C 高压蒸气灭菌后, 接种菌龄为 15 d 的硫酸盐还原菌悬液, 接种菌量为 0.1%, 分别放置于

300 mm × 300 mm × 300 mm 的塑料槽中进行实验。

1.2 试样

试样选用工业纯锌, 其尺寸为 50 mm × 50 mm × 3 mm, 其成分(质量分数, %)为: Fe 0.012, Cu 0.005, Pb 0.040, Sn < 0.005, Zn 余量, 样品经切削加工制成, 用酒精及丙酮去油, 用酒精火灭菌, 然后置于干燥器中干燥 24 h 后称取原始质量。在其一端固定一铜导线, 用于测试电化学参数, 接头处用石油沥青及石蜡密封以防漏水。

1.3 海底土中硫酸盐还原菌的测试方法

海底土中硫酸盐还原菌的含量采用 MPN 三管计数法测定。使用改型的 Baars 培养基, 其成分为乳酸钠(60%), NH₄Cl 1 g, KH₂PO₄ 0.5 g, MgSO₄·7H₂O 2 g, Na₂SO₄ 0.5 g, CaCl₂·6H₂O 0.1 g, 陈海水 1 000 mL, pH 7.0~7.5。分装于磨口试管中, 每支 15 mL, 高压灭菌。使用前每管滴加新配制的过滤除菌的 10% 硫酸亚铁铵 4 滴和 1% 的抗坏血酸 2 滴。定量称取海底土样品, 用无菌水按倍比稀释并分别接种于各组试管, 置 30 °C 恒温箱中培养 7~21 d, 观察计数, 管底呈黑色者为阳性。

1.4 测试方法

将准备好的锌板, 等距离地埋在有菌和灭菌泥

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271077); 科技部基础性专项资金重点项目(2001DEA30038)

收稿日期: 2002-10-30; 修订日期: 2003-05-26 作者简介: 孙 成(1965-), 男, 副研究员, 博士研究生。

通讯联系人: 孙 成, 电话: 024-23915867; E-mail: chengsun@icpm.syb.ac.cn

中。每个槽中各埋 6 块试样, 其中 3 块为宏电池试样, 3 块为自然埋藏试样。往海底土样品上部分别注入普通海水(有菌槽)和灭菌海水(灭菌槽)。两槽之间用饱和氯化钾—琼脂盐桥导通, 使两槽之间构成回路。有菌槽和灭菌槽中的试样通过开关相连。在测定宏电池电流时用开关切断回路, 在进行其他试验时回路接通, 试验周期为 180 d。在试验期间测定处在含和不含硫酸盐还原菌泥中试验样的宏电池电流及自然埋藏试样的腐蚀速度, 海底土氧化还原电位采用万用表和铂电极测试; 交流阻抗测试采用 PARC378 系统, 该系统由 M273 恒电位仪、M5210 锁相放大器以及相应的软件组成, 阻抗测试在室温条件下进行, 采用三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 锌电极材料面积为 2.0 cm^2 , 用环氧树脂密封。激励信号为 10 mV 的正弦波, 测试频率范围为 $0.003 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。用 EQUIVCRT. PAS 软件进行曲线拟和处理, 确定极化电阻和界面电容的数值。试验后的样品在扫描电镜下观察其微观腐蚀形貌, 并进行元素的能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 海底土中硫酸盐还原菌的变化情况

在实验期间硫酸盐还原菌的数量随时间的变化如图 1 所示。由图 1 可看出, 有菌槽中的硫酸盐还原菌(SRB)的数量基本保持恒定, 大约为每克干泥中 2.0×10^5 个, 在灭菌槽中硫酸盐还原菌的数量为每克干泥中 200 个左右。说明灭菌比较彻底, 且在实验期间没有污染。图 2 所示为实验期间海底土的氧化还原电位的变化情况。可见, 在有菌槽中海

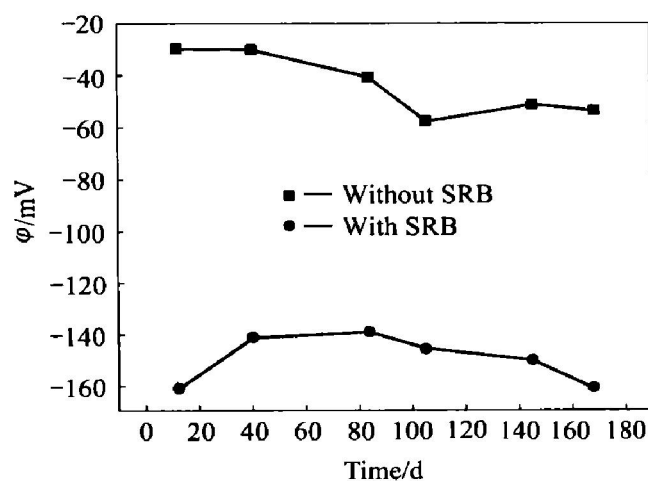


图 2 海底土的氧化还原电位随时间的变化

Fig. 2 Variation of potential of sea mud with time

底土的氧化还原电位比灭菌槽中负很多, 这说明有菌海底土中硫酸盐还原菌生长繁殖旺盛。

2.2 锌在海底土中的腐蚀特征

当 2 种海底土样中 2 个试样短接后就构成了宏电池, 锌在有菌海底土中开路电位较负, 在无菌海底土中开路电位较正, 因此, 有菌海底土中试样为宏电池的阳极, 锌的腐蚀都有一定程度的增强。灭菌海底土中试样为阴极, 锌受到一定程度的保护, 两试样间有宏电池电流流过, 试样的电位也会发生变化。图 3、图 4 所示分别为锌的宏电池的电流密度以及宏电池阴阳极试样的开路电位随时间的变化情况。从图 3 可以发现, 在 180 d 的实验周期内, 宏电池电流随着实验的进行逐渐增大; 从图 4 可以看出, 当 2 种海底土样中 2 个试样短接初期, 阴阳极的开路电位差较小, 随着实验的进行阴阳极的开路电位差逐渐增大, 其变化规律与宏电池电流的基本相似。

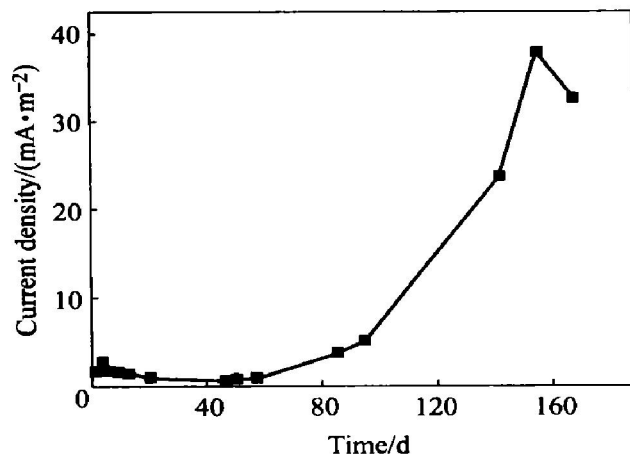


图 3 宏电池电流随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of cell current with time

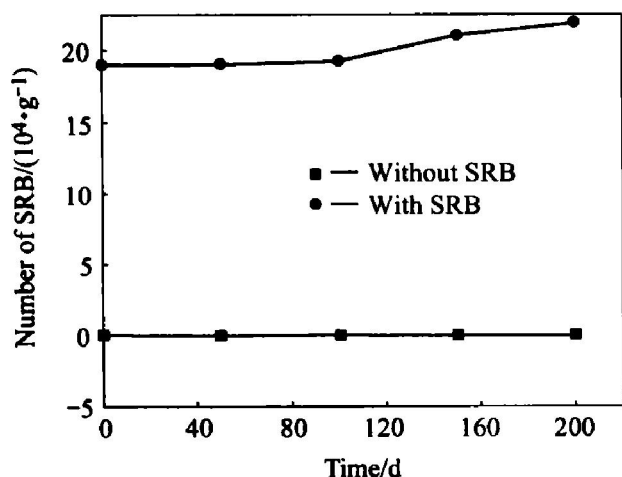


图 1 硫酸盐还原菌的数量随时间的变化

Fig. 1 Variation of SRB of sea mud with time

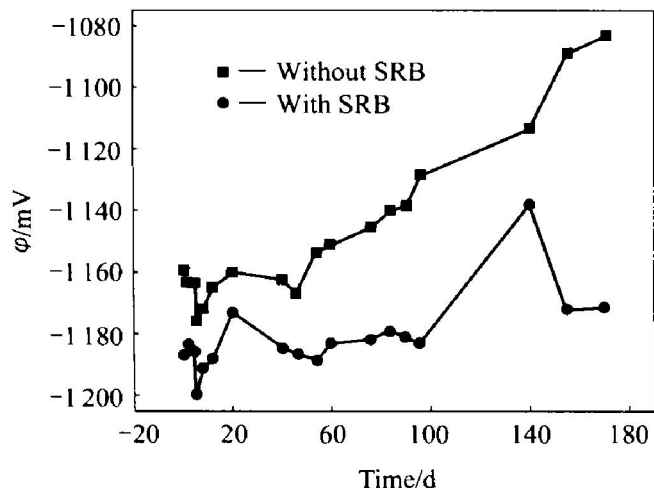


图 4 试样电位随时间的变化曲线

Fig. 4 Corrosion potential of zinc with time

图 5 所示为锌在有菌和灭菌海底土中 180 d 后自然腐蚀速率, 以及其构成的宏电池阴阳极腐蚀速率的变化情况。图 6 所示为锌在有菌和灭菌海底土中自然埋藏 180 d 后点蚀速率, 以及其构成的宏电池阴阳极点蚀速率的变化情况。由图 5, 6 可以看出, 在有菌和灭菌海底土中锌的腐蚀速率明显不同。锌在有菌泥中的平均腐蚀速率及点蚀速率均大于在灭菌泥中的平均腐蚀速率和点蚀速率, 平均腐蚀速率相差 7.0 倍, 点蚀速率相差 15.0 倍以上。锌在有菌和灭菌海底土中构成宏电池时, 在有菌海底土中锌作为阳极, 其腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所增大, 加速率为 12.7%。而在灭菌海底土中作为阴极, 锌的腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所减小。

图 7 所示为锌在有菌和灭菌海底土中 10 d 后的交流阻抗图谱, 可以发现锌在海底土中的交流阻抗半圆发生畸变, 低频部分曲线从半圆转变成为一

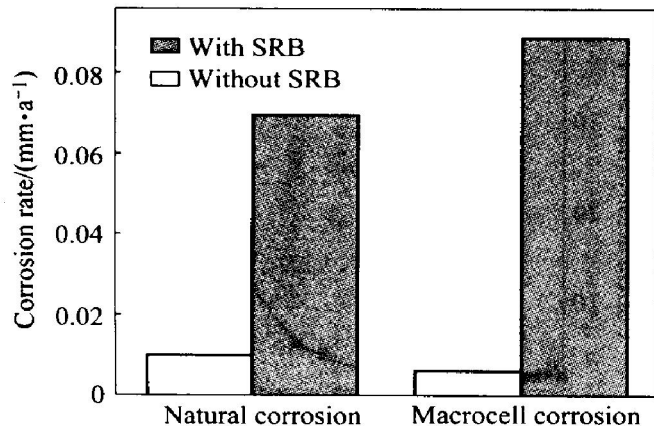


图 5 锌在海底土中 180 d 后平均腐蚀速率

Fig. 5 Average corrosion rate of zinc in sea mud for 180 d

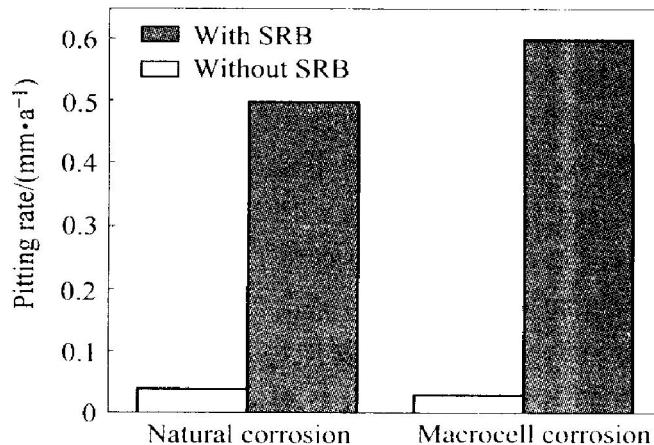


图 6 锌在海底土中 180 d 后点蚀速率

Fig. 6 Pitting rate of zinc in sea mud for 180 d

条倾斜往上翘的直线。因为海底土空隙完全为海水所充满, 氧气很难达到锌表面, 因此锌在海底土中腐蚀由氧浓差极化控制, 同时也发现在灭菌海底土中锌的极化电阻比有菌海底土中大很多, 说明海底土中硫酸盐还原菌对锌的腐蚀增强。图 7 所示阻抗图谱可以用图 8 中的等效电路来表示, 图中 R_s 是参比电极至整个被测电极之间的土壤欧姆电阻, C 是界面电容, R_t 是荷电粒子穿越电双层的放电过程的电阻, 这是一个与频率无关的电阻, Z_w 为伐伯 (Warburg) 电阻, 它是由浓差极化引起的。

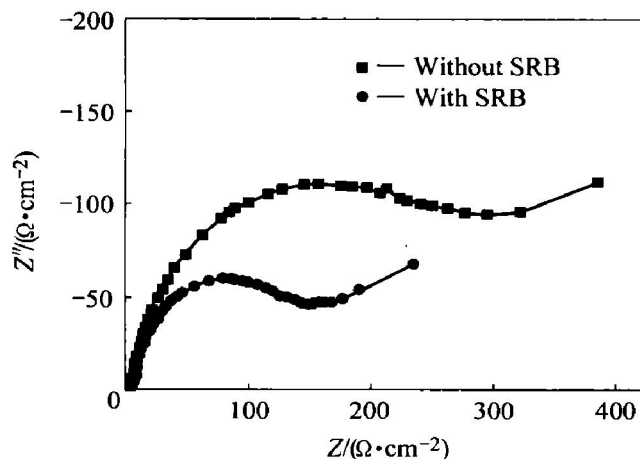


图 7 锌在海底土中 10 d 后的阻抗图谱

Fig. 7 EIS of zinc in sea mud after exposure for 10 d

2.3 腐蚀产物分析

图 9 所示为锌在有菌和灭菌海底土中 180 d 后表面腐蚀产物的扫描电镜微观形貌。由图 9 可以发现: 锌在接菌海底土中表面产生密集的点蚀坑, 腐蚀产物粗大而疏松, 而灭菌海底土中基本没有发生点蚀, 腐蚀产物较致密。海底土空隙完全为海水所

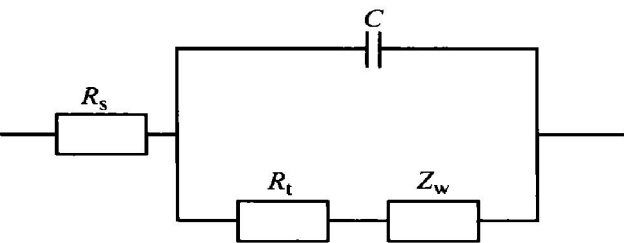


图 8 锌在海底土中的阻抗图谱
对应的等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit for fitting
impedance spectra of zinc

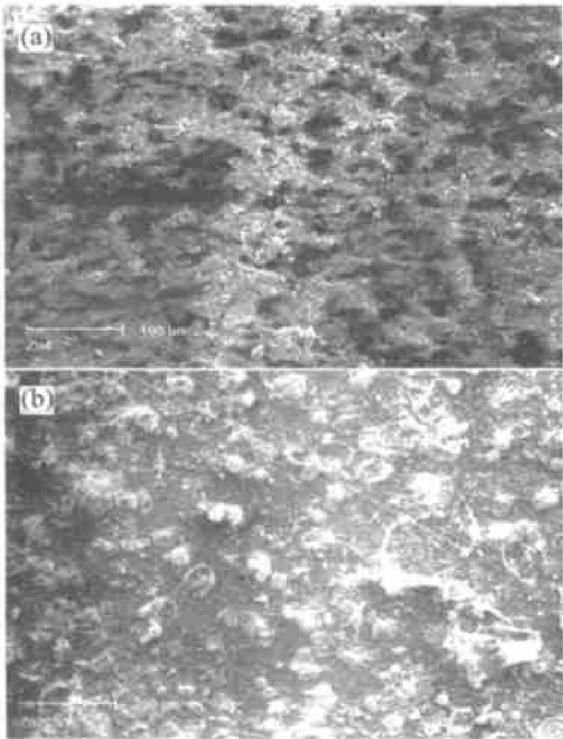


图 9 锌在海底土中腐蚀微观形貌

Fig. 9 SEM morphologies of corrosion product
of zinc in sea mud
(a) —With SRB; (b) —Without SRB

充满, 氧气很难达到锌表面。但低的氧化还原电位有利于硫酸盐还原菌的发育及繁殖, 主要为硫酸盐还原菌所造成的阴极去极化促进了锌的腐蚀, 锌表面进而产生 H_2S 以及锌的硫化物。锌的硫化物在表面局部积聚作为阴极促使形成新的腐蚀电池, 沉积的锌硫化物周围的锌作为阳极发生腐蚀, 加速了锌的硫化物沉积时锌的点蚀; 此外, 由于海底土中 Cl^- 含量较高, 进一步破坏了锌表面氧化膜的稳定性, 因此, 锌表面氧化膜在海底土中 Cl^- , SRB 的代谢产物 H_2S 及锌的硫化物的共同作用下, 发生了点蚀。表 1 所示为腐蚀产物扫描电镜能谱的测试结果, 可以发现在接菌海底土中锌腐蚀产物中含有较多 S, 而在灭菌海底土中基本不含 S, 这说明接菌

土壤中锌在硫酸盐还原菌作用下腐蚀产物中含有硫化物。

表 1 腐蚀产物表面能谱分析结果

Table 1 EDS results of corrosion products
of zinc(molar fraction, %)

Sample	O	S	Cl	Si	Zn
With SRB	21.41	1.56	0.57	0.82	75.63
Without SRB	20.16		0.60	0.71	77.33

3 结论

硫酸盐还原菌对海底土中锌腐蚀影响显著, 锌在有菌海底土中的自然腐蚀速度大于在灭菌泥中的自然腐蚀速率, 平均腐蚀速率相差 7.0 倍, 点蚀速率相差 15.0 倍以上。锌在有菌和灭菌海底土构成宏电池时, 在有菌海底土中作为阳极, 锌的腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所增大, 加速率为 12.7%。而在灭菌海底土中锌作为阴极, 其腐蚀速率比自然腐蚀状态下有所减小。

REFERENCES

[1] 李 异. 牺牲阳极在海底土中电化学性能的影响因素 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 12: 71 - 74.
YI Li. Factors for electrochemical performance of sacrificial anode in sea bed sediment [J]. Corrosion and Protection, 2001, 12: 71 - 74.

[2] Jizhou D, Baorong H, Yanliang H, et al. Corrosion of mild steel in different granularity seabed sediment saturated with seawater [J]. Materials and Corrosion Werkstoffe und Korrosion, 2002, 53(11): 845 - 849.

[3] Batt C, Dodson J, Robinson M J. Hydrogen embrittlement of cathodically protected high strength steel in sea water and seabed sediment [J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(3) : 194 - 198.

[4] Hou B R, Sun H Y, Zhang J L, et al. Analysis of corrosive environmental factors of seabed sediment [J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24 (2): 253 - 255.

[5] Kajiyama F, Koyama Y. Statistical analyses of field corrosion data for ductile cast iron pipes buried in sandy marine sediments [J]. Corrosion, 1997, 53 (2): 156 - 162.

[6] ElRaghy S M, Abou ElLeil H M, Ghazal H H. Microbial induced corrosion of subsea pipeline in the Gulf of Suez [J]. Spe Production & Facilities, 2000, 15 (2): 126 - 129.

[7] Li Y T, Hon B R. Effect of different off shore seabed sediment on steel corrosion [J]. Materials and Corrosion

- Werkstoffe Und Korrosion, 2000, 51 (8): 570 - 573.
- [8] Li Y T, Hou B R. Study on steel corrosion in different seabed sediments [J]. Bulletin of Materials Science, 1999, 22 (7): 1037 - 1040.
- [9] Nonaka H, Okada S, Yamakawa S, et al. The effect of potential and interrupting the protective current on the protection of buried steel pipe [J]. Boshoku Gijutsu, 1989, 38(1): 573 - 576. (in Japanese)
- [10] King R A. Prediction of corrosion of sea bed sediment [J]. Material Performance, 1980, 19(1): 39 - 433.
- [11] Olowe A A, Bauer Ph. [J]. J Corrosion, 1989, 45(3): 229 - 233.
- [12] Schmitt F, Seyfried C F. Sulfate Reduction in Sewer Sediments[J]. Water Science and Technology, 1992, 25 (8): 83 - 90.

Effects of sulfate reducing bacteria on corrosion of zinc in marine sediment

SUN Cheng, HAN Er-hou

(State Key Lab for Metals Corrosion and Protection, Institute of Metals Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The effects of Sulfate Reducing Bacteria(SRB) on corrosion of zinc in marine sediment and macrocell corrosion of Zn in marine sediment with or without SRB were studied by using bacterial analyses, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and EDAX. The results show the pitting rate of zinc in marine sediment with SRB is 15.0 times of those in marine sediment without SRB. The corrosion of samples in the marine sediment with SRB is accelerated as the anode of macrocell.

Key words: zinc; marine sediment; sulfate reducing bacteria

(编辑 龙怀中)