

文章编号:1006-3471(2001)02-0173-07

碳钢在生物膜和硫化物膜下的电化学腐蚀行为

董泽华*, 郭兴蓬, 郑家桢, 许立铭

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要: 应用丝束电极技术比较了 SRB 生物膜以及硫化物膜对 Q235 碳钢腐蚀过程的影响机制, 采用电位、电流扫描技术测试了生物膜和 FeS 膜下的碳钢腐蚀不均匀性特征, 发现由于膜的导电性致使表面电位扫描已不能作为膜下局部腐蚀的判据. 动电位扫描表明无氧近中性溶液中, 硫化物膜对碳钢具有一定保护作用. 电化学阻抗谱显示, 硫化物膜电容增加缓慢, 其极化电阻 R_p 随时间呈先增后降的趋势. 与硫化物膜相比, 生物膜表现出极大的电容 ($10^4 \sim 10^5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), 且膜电容随时间呈 S 型增加, 而极化电阻 R_p 则呈指数下降, 由此可知生物膜加速了腐蚀.

关键词: 生物膜; 硫酸盐还原菌; 碳钢; 丝束电极; 面电位/电流分布; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174

文献标识码: A

由硫酸盐还原菌 (Sulfate Reducing Bacteria, SRB) 形成的生物膜 (Biofilm) 是一种富含不溶性硫化物、低分子有机酸以及高分子的胞聚糖所组成的复杂混合物^[1]. 关于生物膜是否能加速腐蚀有两种不同看法, 一是认为生物膜会加速 MIC, 且膜下碳钢的腐蚀是不均匀的^[2], Franklin 用扫描振动电极研究发现 SRB 可以促进碳钢的局部腐蚀^[3]. 但 Mansfeld 却发现某些生物膜中所含有聚天门冬氨酸 (polyaspartate) 对金属局部腐蚀具有缓蚀作用^[4]. 至于在类似环境中形成的无生物活性的硫化物膜, 它对腐蚀的影响则完全不同, Huang 认为在含 Cl^- 的酸性 H_2S 溶液中, 碳钢的极化电阻先增加而后下降^[5]. Newman 发现当 S^{2-} 浓度在 $0.6 \sim 15 \text{ mmol}$ 时, 低浓度下碳钢的腐蚀速率要高于高浓度体系^[6]. H_2S 能催化碳钢的阳极溶解过程, 而腐蚀过程形成的多孔性 FeS 膜还能作为大阴极而促进 H_2 的析出, 因而会加速腐蚀的进行^[7,8].

本文采用 10×10 丝束电极 (Wire Beam Electrodes, WBE)^[9,10], 通过表面电位与电流的扫描^[11]和电化学阻抗 (EIS) 来比较生物膜与硫化物膜下碳钢的腐蚀电化学特征.

1 实验内容与方法

1.1 丝束电极制备

丝束电极由 10×10 的 Q235 钢丝组成, 其成分为 (wt %): C 0.26, Mn 0.56, P 0.009, Si 0.063, S 0.031, 直径 1.0 mm, 钢丝依次用 200 #、600 # 打磨至表面光亮, 丙酮和乙醇清洗后

收稿日期: 2000-09-24; 修订日期: 2000-12-14

* 通讯联系人

基金项目: 中国石油天然气总公司 (研 99-105) 资助项目

用绝缘漆浸渍,以确保钢丝绝缘良好并防止缝隙腐蚀,待干燥后用环氧树脂浇铸成圆柱形丝束电极(如图1)^[9]。采用 SCE 和零阻电流计(ZRA)测量 WBE 电极表面的二维电位与电流分布,进而判断电极表面腐蚀的不均匀程度。

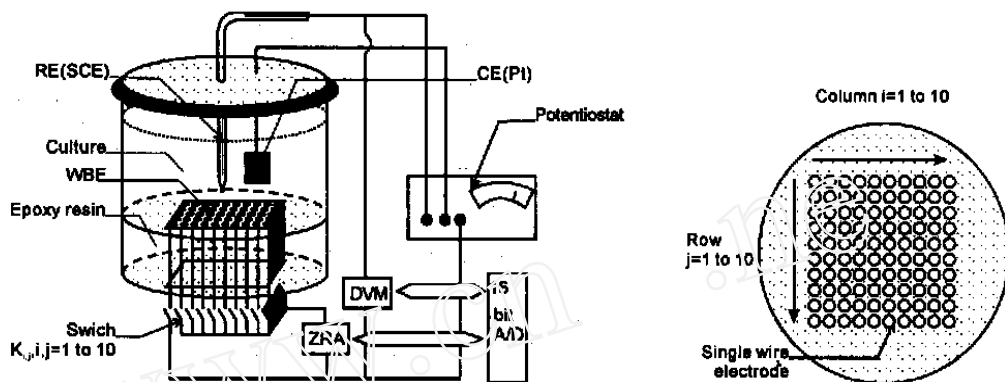


图1 电解池与丝束电极的设计原理图

Fig. 1 Schematic showing the design of electrolyte cell and Wire Beam Electrode

1.2 生物膜制备

SRB 来源于油田产出水,经分离提纯后,确认为腊肠状脱硫弧菌属(*Desulfotomaculum nigrificans*),菌种经过 24 h 的预培养,以保证 SRB 具有最大活性。培养基采用改进的 API-RP38 配方^[11],每升溶液中含: KH_2PO_4 : 0.05 g, CaCl_2 : 0.08 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.2 g, 维生素 C: 0.1 g, 酵母浸汁: 1.0 g, NaCl : 10 g, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$: 0.2 g。以 NaOH 调节溶液 pH 值至 7.2,配制好的培养基以及所有器皿均经高压灭菌锅消毒。冷却并接种 SRB 后倾入电解池中。于无氧 38℃ 下进行细菌培养,以便生物膜在电极表面生长。为了加速 MIC 过程,每 3 天更新一次培养基,确保 SRB 始终保持大的活性。

1.3 硫化物膜制备

为了比较生物(有菌)膜和 FeS(无菌)膜对腐蚀过程的影响,根据培养基中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度,用分析纯试剂配制 1% NaCl + 300 mg/L Na_2S 的溶液,以 10% 盐酸调节其 pH 值至 7.0 ~ 7.2。N₂ 除氧后导入电解池中,使电极表面形成 FeS 膜。

1.4 电化学测试

电化学测试工作电极为丝束电极,面积为 7.0 cm²,参比电极为 SCE,辅助电极为 Pt,溶液恒温于 38℃。电化学阻抗(EIS)测试采用 SI 1250FRA、SI1286ECI 和 PC 机进行,正弦波幅值 8.5 mV,在开路电位下测试,频率范围 10 kHz ~ 1 mHz,对数扫频,每 10 倍程 5 步。极化曲线采用 0.5 mV/s 的动电位扫描方法。

2 实验结果与讨论

2.1 表面电位与电流分布

向两个电解池中分别加入 1% NaCl + 300 mg/L Na_2S 溶液和接种 SRB 的培养基,0.5 h 后

进行表面电位与电流扫描,结果如图2和图3所示.72 h时的测试结果见图4和图5.

从图2、图3看,对 Na_2S 体系,丝束电极表面电位波动幅度较大,最大幅度约 100 mV,远大于 SRB 引起的表面电位波动.图2a 右侧有一电位波谷,其最低电位为 $-0.695\text{ V (vs. SCE)}$,较平均电位 $-0.640\text{ V (vs. SCE)}$ 要负许多,表明该位置为腐蚀优先发生区域;相应地,图2b 中相同位置出现了一个 $+3\text{ }\mu\text{A}$ 的阳极电流峰,这说明该位置为腐蚀阳极区,而电极的其它位置则受到了保护,这是由于成膜初期表面形成的 FeS 膜还有局部缺陷,因而电极表面出现局部腐蚀.

在接种 SRB 的培养基中,电位波动幅度仅 15 mV,而表面电流也在 $\pm 0.3\text{ }\mu\text{A}$ 之间,远小于 Na_2S 体系,电极表面发生局部腐蚀概率较小,这可能与接种初期生物膜还没有形成以及培养基中 SRB 酸性代谢物较少有关.

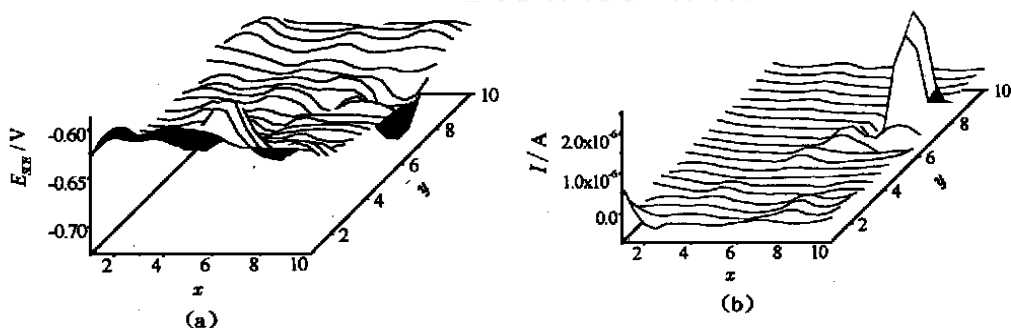


图2 丝束电极在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中表面电位(a)与电流分布图(b) (0.5 h)

Fig. 2 The potential(a) and current (b) mapping of Wire Beam Electrode (abbr. WBE) exposed to $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ solution after 0.5 h

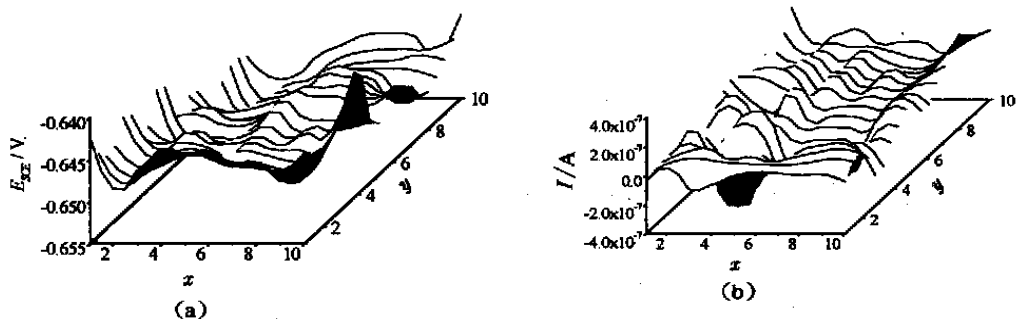


图3 丝束电极在 SRB 培养基中表面电位(a)与电流(b)分布图 (0.5 h)

Fig. 3 The potential(a) and current (b) mapping of WBE exposed to SRB culture after 0.5 h

图4和图5显示生物膜与 FeS 膜下电位的波动均变得十分微小,一般在 $0.4 \sim 0.6\text{ mV}$.但电流波动依然较大.对于无菌的 Na_2S 体系,电极表面会产生 FeS 膜,而对于有菌体系,由于 SRB 呼吸活动所产生的 S^{2-} 与腐蚀产生的 Fe^{2+} 形成了 FeS_2 以及 FeS ,并在生物膜中形成连续相^[12]由于 FeS_2 与 FeS 均属于导电性较好的 n 型半导体,室温下 FeS_2 薄膜的暗电阻率随杂质

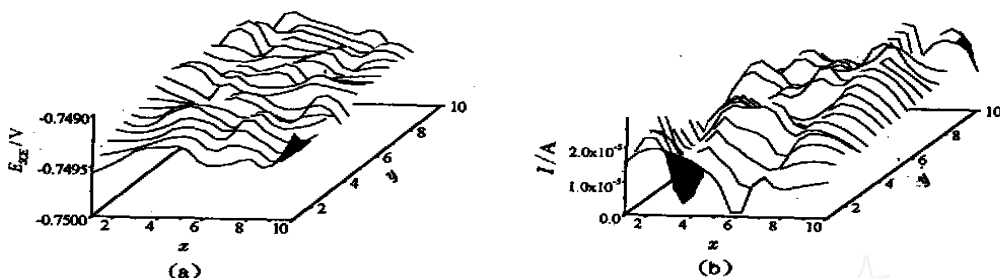


图 4 丝束电极在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中表面电位(a)与电流(b)分布图(72 h)

Fig. 4 The potential(a) and current(b) mapping of WBE exposed to $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ solution after 72 h

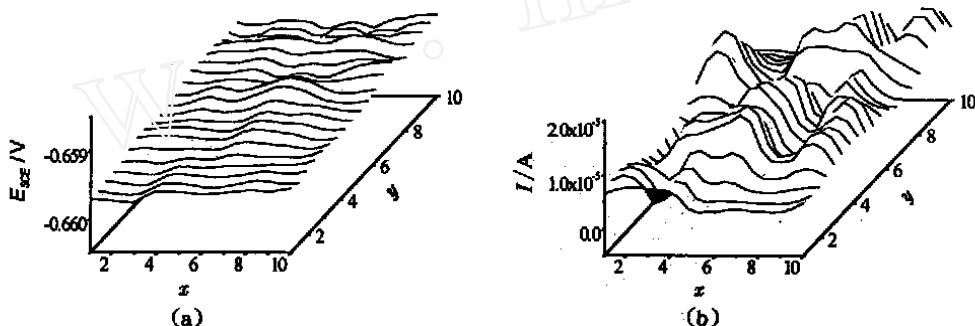


图 5 丝束电极在 SRB 培养基中表面电位(a)与电流(b)分布图(72 h)

Fig. 5 The potential(a) and current(b) mapping of WBE exposed to SRB culture after 72 h

含量可以在 $0.21 \sim 7 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 之间变化^[13],因而电子可以在导电性的 FeS 膜和生物膜中自由流动. 这样丝束电极中每根单电极表面均为生物膜所短接,因而图 4 和图 5 的电位扫描实际上是硫化物膜的电位,难以反映膜下碳钢的腐蚀电位. 但电流的波动依然与膜下腐蚀有关.

2.2 动电位扫描测试

将丝束电极中的 100 根单电极末端全部短接, 48 h 后进行动电位扫描,结果如图 6 所示. 在含 Cl^- 的 Na_2S 溶液中,电极的阳极极化表现出钝化特征(虚线所示),当电位正于 -0.46 V 后,表面形成的保护性 FeS 膜被 Cl^- 破坏,阳极电流急剧增加,测试结束后,观察电极表面,可见在少数单电极上出现黑色絮状腐蚀产物,表明在无氧和近中性条件下, FeS 膜对碳钢具有一定保护作用. 但生物膜下碳钢的阳极

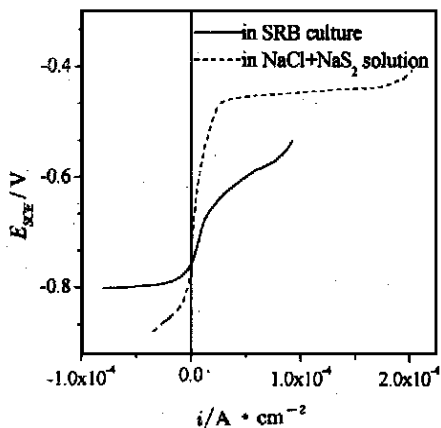


图 6 丝束电极在不同介质中的极化曲线(48 h)

Fig. 6 Polarization curve of WBE in different medium(48 h)

极化完全由活性溶解控制(实线所示),其阴极极化的斜率小于无生物活性的 FeS 膜,说明生物膜能促进阴极去极化过程,这可能与 SRB 细胞中的氢化酶去极化有关。

2.3 电化学阻抗谱测试

将丝束电极中的所有单电极全部短接后,测试开路状态下 EIS 随时间的变化,部分测试

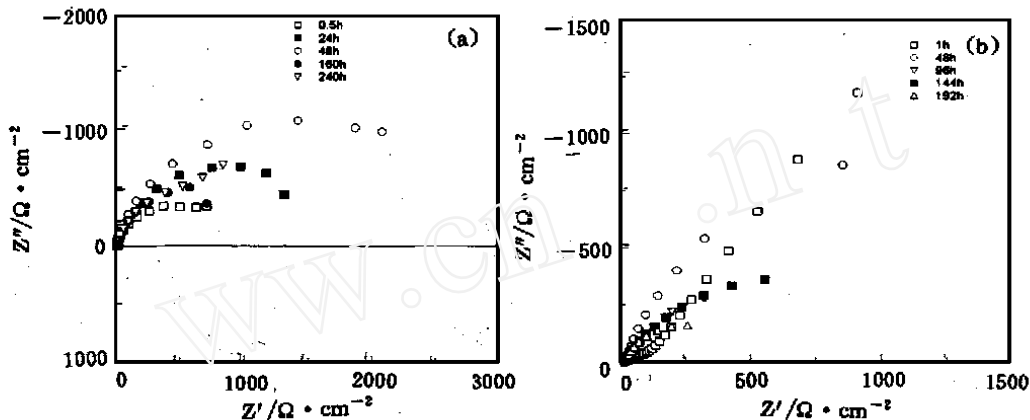


图7 不同时刻丝束电极在 Na_2S 溶液(a)和 SRB 培养基中的电化学阻抗谱(b)

Fig. 7 EIS of 1 WBE in Na_2S (a) and SRB-inoculated culture (b) at different time

结果如图7所示,根据 EIS 具有单容抗弧特点,用图8中的电路模型进行解析,结果如图9所示。图7a中,碳钢电极在 1%NaCl + 300 mg/L S^{2-} 溶液中的 EIS 半圆环随时间而增大,但 160 h 后又再次收缩;但生物膜下碳钢的 EIS 半圆环则随时间而逐渐收缩。图9表明,随丝束电极浸入含 Cl^- 的 Na_2S 溶液时间的延长,极化电阻 R_p 先增加而后下降,表明初期 FeS 膜具有保护作用,这与极化测试和 Vedage^[7] 的结果是一致的。FeS 膜电容 C_f 初期缓慢增加。相反,生物膜下丝束电极的极化电阻 R_p 却是随时间而呈指数衰减的,表明生物膜加速了碳钢的腐蚀,同时,生物膜电容 C_f 的变化具有 'S' (Sigmoidal) 形状,在 SRB 生长初期,膜电容增加较为平缓,在 48 ~ 168 h 之间,电容迅速增加,而 SRB 生长后期则又趋于平缓,不过此时的电容 0.12 F/cm^2 已远远大于双电层电容(约 $10^2 \sim 10^3 \mu\text{F/cm}^2$)。

由于 FeS 膜和生物膜中均含有导电性 FeS 连续相,且含有许多微孔,按照多孔电极模型^[14],膜电容应随多孔膜增厚而增加。由于初期 FeS 形成了渐变致密的保护膜,因而腐蚀过程受到抑制,表现为 R_p 值增加,膜电容增加较慢。后期硫化物膜由于 Cl^- 侵蚀,膜内缺陷增多, R_p 又开始下降,膜电容也有所增加,即 FeS 膜的防护能力下降。

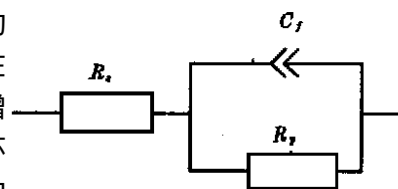


图8 电化学阻抗谱等效电路

Fig. 8 Equivalent circuit of impedance diagrams for Fig 7

R_s : Solution resistance

R_p : Polarization resistance

C_f : Film capacity (fit as Constant Phase Element, CPE)

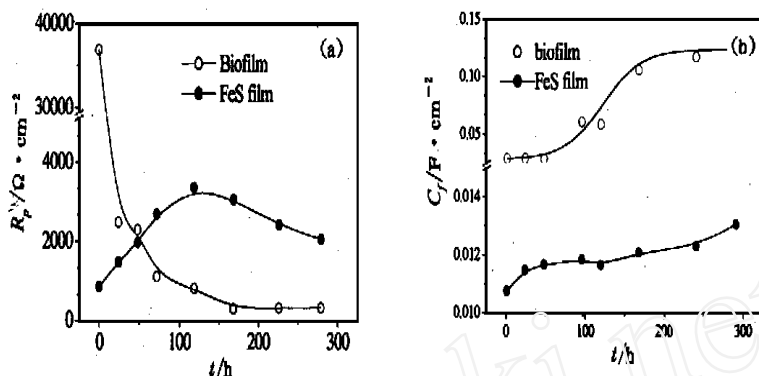


图9 极化电阻 R_p (a) 和膜电容 C_f (b) 随时间的变化曲线

Fig. 9 The change curve of the resistance R_p (a) and film capacity C_f (b) with time

对于生物膜,由于 48 h 后 SRB 处于旺盛生长期,生物膜厚度随 SRB 繁殖增加较快,因而 C_f 也随时间快速增加;当生物膜长到一定厚度时,由于有毒代谢物浓度增加和营养物供应速度小于细菌繁殖的速度,SRB 进入生长停滞区,因而生物膜生长减缓, C_f 趋于稳定。但由于生物膜厚度远大于 FeS 腐蚀产物膜,因而生物膜电容也远大于 FeS 膜电容。

3 结 论

1) 由于非生物活性的 FeS 与 SRB 生物膜均有一定导电性,使碳钢表面电位趋于均匀,因此不能用电位作为膜下局部腐蚀判据,但表面电流仍可反映膜下的腐蚀程度。

2) 在无氧和近中性条件下,FeS 膜对碳钢具有保护作用,这种保护性会随 Cl^- 的侵蚀作用而下降;但 SRB 产生的生物膜却只会加速腐蚀的进行。

3) FeS 膜和生物膜的多孔性和导电性使它们表现出较大的电容特性,并随膜的生长而增加。

Electrochemistry Characteristic of Carbon Steel under Biofilm and Sulfide Film

DONG Ze-hua^{*}, GUO Xing-peng, ZHENG Jia-shen, XU Li-ming

(Dept. of Chem., Huazhong Univ. of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Wire Beam Electrode (WBE) made of Q235 carbon steel was applied to study the heterogeneous corrosion beneath biofilm formed by Sulfate Reducing Bacteria (SRB) in culture and sulfide film in solution with 1 % NaCl and 300 mg/L S^{2-} . The potential, galvanic density

mapping ,as well as polarization curve and Electrochemical Impedance Spectrum (EIS) were measured to predict the localized corrosion under biofilm and sulfide film. As a result ,the mapping showed the potential fluctuation on the WBE surface decreased over time due to the conductivity of the biofilm and sulfide film. Therefore ,the potential mapping could not be a criterion of localized corrosion under biofilm. Instead ,the current mapping could give a good prediction to the MIC. The sulfide film could inhibit corrosion of carbon steel. However ,the biofilm accelerate the corrosion. Polarization resistance R_p increased over time in the Na_2S solution if lack of O_2 . In addition ,the biofilm capacity moved up to a very large level ($\sim 10^5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) in shape of Sigmoid with its polarization resistance decreasing exponentially when SRB grew.

Key words : Biofilm ,SRB ,Carbon Steel ,Wire Beam Electrode ,Mapping ,EIS

References :

- [1] Lee W ,Characklis W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm[J]. Corrosion ,1993 ,49(3) :186 ~ 199.
- [2] Soebbing John B ,Yolo Roger A. Microbiologically influenced corrosion in wastewater treatment plants[J]. Materials Performance ,1996 ,35(9) :41 ~ 48.
- [3] Franklim Michael J ,White David C ,Isaacs Hugh S. Pitting corrosion by bacteria on carbon steel ,determined by the scanning vibrating electrode technique[J]. Corrosion Science ,1991 ,32(9) :945 ~ 952.
- [4] Mansfeld Florian. Evaluation of MIC and its Inhibition with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis. 2000 ,The 2nd international proceeding in ocean corrosion[C]. Qingdao ,China.
- [5] Huang H H ,Tsai W T ,Lee J T. Electrochemical behavior of A516 carbon steel in solutions containing hydrogen sulfide[J]. Corrosion ,1996 ,52(9) :708 ~ 713.
- [6] Newman R C ,Rumash K ,Webster B J. Effect of pre-corrosion on the corrosion rate of steel in neutral solutions containing sulfide :relevance to microbially influenced corrosion[J]. Information & Management ,1992 ,23(5) :1 877 ~ 1 884.
- [7] Vedage H ,Ramanarayanan T A ,Mumford J D. Electrochemical growth of iron sulfide films in H_2S -saturated chloride media[J]. Corrosion ,1993 ,49(2) :114 ~ 121.
- [8] Ma Houyi ,Cheng Xiaoliang ,Li Guiqiu. Influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corrosion Science ,2000 ,42(10) :1 669 ~ 1 683.
- [9] Tan Y J. Monitoring localized corrosion processes and estimating localized corrosion rates using a wire beam electrode[J]. Corrosion ,1998 ,54(5) :403 ~ 413.
- [10] Tan Yong-Jun. Wire beam electrode :a new tool for studying localized corrosion and other heterogeneous electrochemical processes[J]. Corrosion Science ,1999 ,41(2) :229 ~ 247.
- [11] Franklin M J ,Nivens D E ,Guckert J B. Effect of electrochemical impedance spectroscopy on microbial biofilms cell numbers ,viability and activity[J]. Corrosion ,1991 ,47(7) :519 ~ 522.
- [12] H. von RLge and W. S :Mini-Plant for Simulation of Metal Corrosion and Biofouling for Evaluation of Countermeasures ,1999 ,Corrosion '99 ,Paper No. 306. NACE ,Houston ,TX.
- [13] Ferrer I J ,Caballero F ,De las Heras C. Preparation of n-type doped FeS_2 thin films[J]. Solid State Communications ,1994 ,89(4) :349 ~ 352.
- [14] Macdonald D D. Techniques for Characteristic of Electrodes and Electrochemical Process[M]. New York : John Wiley & Sons ,1991.