

# TGB 沉积膜下腐蚀的抑制机理研究

黄金营<sup>1,2,3</sup>, 魏慧芳<sup>3</sup>, 只金芳<sup>1</sup>

1. 中国科学院理化技术研究所 博士后流动站 北京 100080;
2. 中国石化中原油田 博士后科研工作站 濮阳 457001;
3. 中国石化中原油田分公司 采油工程技术研究院 濮阳 457001

**摘要:**利用交流阻抗和扫描电子显微镜等手段研究了含咪唑杂环的双季铵盐化合物 MDHTD 对腐生菌生物沉积膜下的腐蚀抑制机理. 结果表明: MDHTD 能够通过渗透和剥离作用使生物膜与金属基体的结合力下降, 并可在金属基体表面形成有机吸附膜, 较好地保护金属免遭 Cl<sup>-</sup> 离子等侵蚀, 能有效地抑制由于 TGB 生物膜沉积而引起的氧浓差腐蚀.

**关键词:**双季铵盐; 腐生菌; 交流阻抗; Cl<sup>-</sup> 离子; 氧浓差腐蚀

**中图分类号:** Q939.98; TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2008)01-0019-03

## MECHANISM OF CORROSION INHIBITION OF STEEL BY MDHTD UNDER TGB BIOLFILM

HUANG Jin-ying<sup>1,2,3</sup>, WEI Hui-fang<sup>3</sup>, ZHI Jin-fang<sup>1</sup>

1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101
2. Zhongyuan Oilfield Postdoctoral Workstation of Chinese Petrochemical Stock Corporation, Puyang 457001
3. Zhongyuan Oilfield of Chinese Petrochemical Stock Corporation, Puyang 457001

**Abstract:** In this paper, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and SEM (Scanning Electronic Microscopy) were used to study the inhibition mechanism of MDHTD (N-Metronidazole-N-(Dodecane Dimethyl)-2-Hydroxy-1,3-Thirddilammonium Dichloride) against corrosion under Total General Bacteria (TGB) biofilm. The experiment results show that MDHTD could reduce the adhesive between biofilm and metals and therewith form an integrated and compact adsorptive film on Q235 steel coupon in the culture medium, which acts as a barrier for chlorine ion to penetrate to carbon steel surface. At the same time, corrosion caused by difference of oxygen concentration under the loose biofilm would be effectively inhibited.

**Keywords:** di-guaternary ammonium salt; total general bacteria; electrochemical impedance spectroscopy; chlorine ion; oxygen concentration difference cell corrosion

腐生菌 (Total General Bacteria, TGB) 是多种好气异养菌混杂在一起而形成的混合菌群, 不同菌种或菌属之间存在较为复杂的生态关系, 在代谢过程中易产生粘性物质是该菌群的主要特征<sup>[1]</sup>. 在一定的条件下, 腐生菌能从有机物中得到能量, 其繁殖时产生的粘液极易产生氧浓差而引起电化学腐蚀, 并促进硫酸盐还原菌 (SRB) 等厌氧菌的生长和繁殖.

近年来, 微生物腐蚀愈来愈受到人们的重视, 已成为腐蚀工作者广泛关注的课题之一. 更多的学者将研究重点放在

硫酸盐还原菌等厌氧微生物腐蚀机理的研究, 但对 TGB 腐蚀及其抑制的相关研究很少. 本文利用扫描电子显微镜 (SEM) 和交流阻抗 (EIS) 等分析测试方法, 系统地研究了含咪唑杂环的双季铵盐化合物 MDHTD<sup>[2]</sup> 对 TGB 菌沉积膜引起的腐蚀的抑制机理.

## 1 实验方法

### 1.1 菌种来源及 TGB 培养基的配制

TGB 菌种取自中国石化中原油田分公司采油厂污水系统, 培养基组成为: 1.0 g 牛肉膏, 5.0 g 蛋白胨, 1.0 g 右旋葡萄糖, 1000 ml 蒸馏水. 在 1000 ml 蒸馏水中, 逐个加入上述各药品, 搅拌溶解后, 用 1 mol/L NaOH 溶液将 pH 值调到 7.0, 在 0.14 MPa 的蒸汽压下灭菌 30 min 后, 冷却, 备用.

收稿日期: 2006-05-18 初稿; 2007-03-30 修改稿

作者简介: 黄金营 (1972-), 男, 博士, 高级工程师, 从事高含硫气田腐蚀与防护研究及缓蚀剂、杀菌剂开发与应用.

Tel: 0393-4734165 E-mail: hjyhust@126.com

### 1.2 TGB 生物膜下腐蚀形貌的 SEM 分析

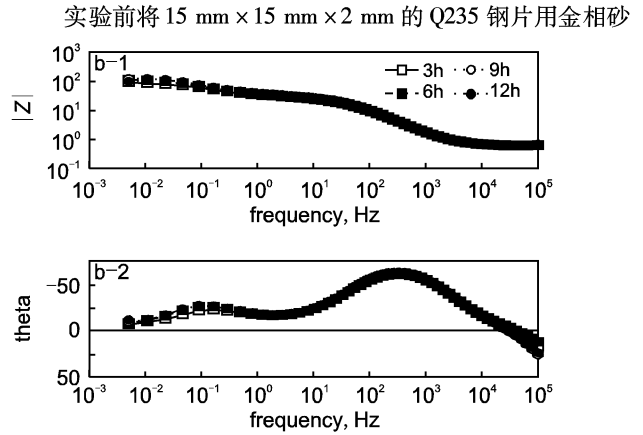
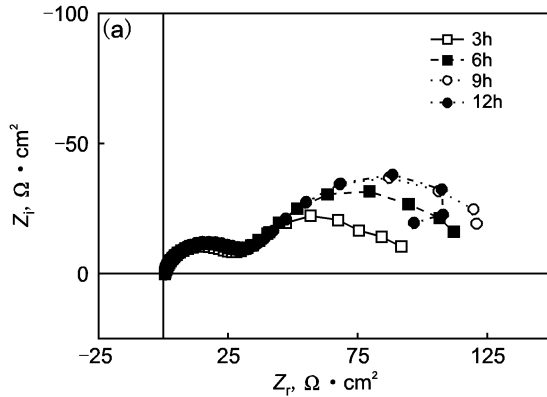


Fig. 1 Effect of immersion time on EIS (at  $E_{\text{corr}} + 50 \text{ mV}$ ) of carbon steel covered with TGB biofilm in simulated oilfield water + g/L MDHTD (a) Nyquist (b) Bode

Table 1 Parametric estimation in equivalent circuit for Q235 steel in simulated oilfield water containing MDHTD

immersion time h	$R_{\text{sol}}$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE1 - T $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	CPE1 - P $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$R_{\text{bio}}$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE2 - T $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	CPE2 - P $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$R_t$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
3	0.6182	354.57	0.8686	23.88	23800	0.5774	79.8
6	0.6240	336.15	0.8659	27.21	21589	0.6256	105.1
9	0.6322	292.47	0.8850	27.75	19709	0.6197	120.6
12	0.6356	311.13	0.8799	28.47	19494	0.6154	103.8

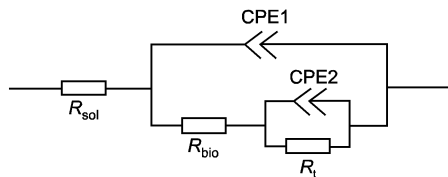


Fig. 2 Simplified equivalent circuit for carbon steel in simulated oilfield water containing MDHTD

纸打磨至镜面,无水乙醇脱脂,干燥后置于干燥器中,放于紫外线下消毒备用.将处理好的碳钢试片分别浸入活化 1 天的两组初始菌量相同的 TGB 培养基广口瓶中,分别将其中一组介质配制为 0.1 g/L MDHTD 的含菌培养液,然后将两组培养基放入培养箱中( $40 \pm 1$ ) $^{\circ}\text{C}$ 下培养 6 d 后,取出 Q235 钢试片,腐蚀形貌用 JEOL JSM-35C 扫描电子显微镜(SEM)进行观察.

### 1.3 交流阻抗测试

交流阻抗测试采用三电极体系:工作电极为表面附着 SRB 生物膜的 Q235 电极,辅助电极为 Pt 电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,三口烧瓶作为电解池.将烧瓶、橡皮塞和配制好的 TGB 培养基于  $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  蒸汽压下灭菌 20 min,在自制的紫外灯消毒箱中将灭菌培养基注入到三口烧瓶中,待其冷却后将附着有 TGB 生物膜的 Q235 钢电极插入烧瓶.

先将工作电极分别浸没于空白和加有 0.1 g/L MDHTD 的模拟油田水中,然后在不同的稳定时间下进行 EIS 的测试.交流阻抗试验采用 IM6e electrochemical test system 仪器,在阳极极化 50 mV 电位下进行 EIS 测试,阻抗测量频率 0.01

Hz  $\sim$  105 Hz,交流激励信号幅值 10 mV,采用对数扫频,交流阻抗谱的解析采用 Zview 软件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TGB 生物膜对 MDHTD 敏感性的 EIS 解析

图 1 为表面覆有 TGB 生物膜的碳钢电极在模拟油田水 + 0.1 g/L MDHTD 介质中的 EIS(阳极极化 50 mV)随电极浸没时间变化的变化.

由图 1 中的 Nyquist 图中可见,含有 MDHTD 的模拟油田水中的 EIS 谱图呈现双容抗弧的特征.碳钢电极表面 TGB 生物膜内包括金属腐蚀产物、有机质、TGB 菌及其代谢产物等物质,膜的结构变得疏松、不均匀,增加了膜层的孔隙率,故表示膜层介电性能与屏蔽性能的高频容抗弧半径较小<sup>[3,4]</sup>,在阳极极化下,具有强腐蚀性的  $\text{Cl}^-$  离子等溶液成分极易通过生物膜的孔隙渗入至膜下的金属基体表面并在此吸附,从而容易引起碳钢电极的腐蚀.而在含 MDHTD 的模拟油田水介质中,MDHTD 通过生物膜层的孔隙、利用自身的渗透作用在电极基体表面优先吸附,使侵蚀性的  $\text{Cl}^-$  离子难以到达电极基体表面,对电极具有保护作用,反映在低频容抗弧半径远大于空白模拟油田水介质.图 1 中的 Bode 图显示,含 MDHTD 介质中的 EIS 出现两个时间常数,表明在 MDHTD 的作用下,生物膜层与电极基体之间的结合力明显减弱,使膜层易于剥离.

在含 MDHTD 的模拟油田水介质中,EIS 呈现双容抗弧特征,其等效电路如图 2 所示.

其中,高频容抗弧反映生物膜的屏蔽性能与介电性能( $R_{\text{bio}}$ 、CPE1),而低频容抗弧反映金属/溶液界面反应的信息:

腐蚀反应的转移电阻( $R_t$ )与界面双电层电容(CPE2).按照图

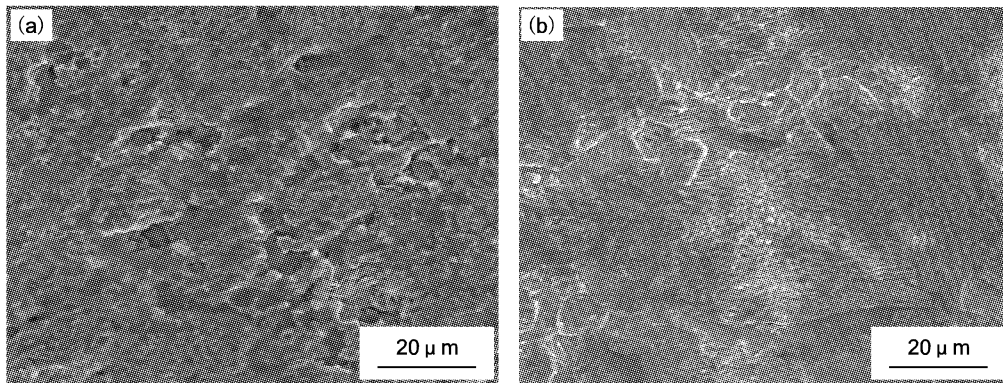


Fig. 3 SEM micrograph of carbon steel surface after immersion in(a) Blank culture medium (b) Culture medium inoculated TGB + 0.1g/L MDHTD

表 1 中的数据显示,随着浸泡时间的延长,反映膜层信息的高频容抗弧半径的变化并不明显,而低频容抗弧半径出现增大的趋势,当浸泡时间达到 12 h 时,高频和低频容抗弧半径趋于稳定,且低频容抗弧出现弥散现象.这表明:表面覆盖有 TGB 生物膜的碳钢电极在模拟油田水中浸没时,随着时间的延长,MDHTD 逐渐通过渗透,在金属基体表面的吸附面积逐渐增大,吸附膜覆盖率的增大使金属/溶液界面腐蚀反应的电荷传递电阻增大,从而使基体金属得到保护.当吸、脱附逐渐达到平衡时,表征腐蚀反应电荷传递电阻的低频容抗弧半径趋于稳定,但随着局部表面生物膜的快速剥离,降低了碳钢电极表面电场的相对稳定性,MDHTD 和侵蚀性的  $\text{Cl}^-$  离子通过竞争吸附达到新的吸附平衡,这一过程使 EIS 谱出现弥散现象.

## 2.2 TGB 生物膜下碳钢腐蚀形貌的 SEM 分析

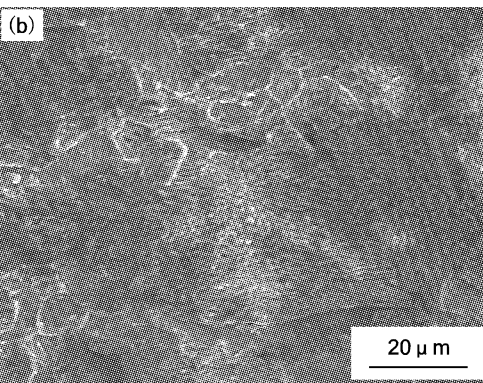
利用扫描电子显微镜观察碳钢试片表面 TGB 生物膜下的腐蚀形貌,结果见图 3.

由图 3 可以看出,空白培养基介质中的碳钢试片表面呈现明显的腐蚀特征,且局部位置的腐蚀较为严重;而加有 0.1 g/L MDHTD 的菌培养基介质中的碳钢试片表面则光亮平整无腐蚀迹象.

空白培养基介质中碳钢的腐蚀主要是氧的浓差腐蚀,生物膜表面的高氧区和膜下低氧区构成氧的浓差电池,在低氧浓度处金属加速溶解,高氧浓度处则发生氧的还原反应.

按照曹楚南的电化学理论<sup>[5]</sup>,与不同氧浓度的溶液接触的同一种金属所组成的腐蚀电池,如果金属的阳极溶解动力学式不发生改变,并不能导致与缺氧溶液接触的表面区域、即腐蚀电池的阳极区,腐蚀得特别快.由于 TGB 生物膜下的 SRB 等厌氧菌的代谢活动造成低氧区的酸浸蚀,使腐蚀产生的  $\text{Fe}^{2+}$  离子难以形成铁硫化物沉淀,而是通过传质过程离开金属表面附近的溶液层.而且在供氧差异腐蚀电池引起的局部腐蚀的情况下, $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{Na}^+$  离子在电场作用下的迁

移过程使得缺氧区金属表面部分附近的溶液层中  $\text{Cl}^-$  离子富集, $\text{Cl}^-$  离子的存在则进一步促进了局部腐蚀的发展.因而氧的浓差腐蚀与厌氧菌引起的微生物腐蚀相互促进,这种“自催化效应”加速 TGB 生物膜下金属的腐蚀.



移过程使得缺氧区金属表面部分附近的溶液层中  $\text{Cl}^-$  离子富集, $\text{Cl}^-$  离子的存在则进一步促进了局部腐蚀的发展.因而氧的浓差腐蚀与厌氧菌引起的微生物腐蚀相互促进,这种“自催化效应”加速 TGB 生物膜下金属的腐蚀.

在加有 MDHTD 的含菌培养基中,由于 MDHTD 在碳钢表面的优先吸附,形成了较为完整致密的保护膜, $\text{Fe}^{2+}$  离子难以离开金属表面向溶液中扩散;使生物膜的沉积比较疏松,介质中尚存残留菌(即使 MDHTD 没有全部杀死的 TGB 菌)的新陈代谢活动也无法在试片表面进行;并且厌氧菌新陈代谢产生的腐蚀性产物、细菌体及细胞外高聚物也难以到达金属表面; $\text{Cl}^-$  离子的侵蚀受到抑制.因此,生物膜下的碳钢试片得到较好的保护.

## 3 结论

含咪唑杂环的双季铵盐化合物 MDHTD 能够通过渗透和剥离作用使生物膜与金属基体的结合力下降,并可在金属基体表面形成有机吸附膜,较好地保护金属免遭  $\text{Cl}^-$  离子等侵蚀,能有效地抑制 TGB 生物沉积膜下的氧浓差腐蚀.

## 参考文献:

- [1] 孔祥平,包木太,马代鑫,等.油田水中细菌群落分析[J].油田化学,2003,20(4):372.
- [2] 黄金营,郑家燊,魏慧芳.高矿化度盐水中双季铵盐的缓蚀性能研究[J].材料保护,2004,37(2):6.
- [3] 樊友军,皮振邦,华萍,等.一种化能异养菌对碳钢腐蚀的电化学研究[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13(5):254.
- [4] M J Franklin, D E Nivens, J B Guckert, et al. Technical note: effect of Electrochemical Impedance spectroscopy on microbial biofilm cell numbers, viability, and activity[J]. Corrosion, 1991, 47(7): 519.
- [5] 曹楚南.腐蚀电化学原理(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2004.279