

SRB 对 X70 管线钢在污染土壤中腐蚀行为的影响

赵力成¹, 孙成², 张付宝^{2,3}, 蔡锋昌³

1. 大庆油田有限公司责任公司, 第三采油厂, 大庆 163113;

2. 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;

3. 西华师范大学 化学化工学院, 南充 637002

摘要:利用极化曲线、交流阻抗、扫描电镜等方法,研究了 X70 管线钢在沈阳污染土壤中的腐蚀行为. 结果表明,在接菌 SRB 的污染土中 X70 管线钢的腐蚀速率更高,且用肉眼可以看到去除腐蚀产物的 X70 钢的表面出现点蚀的痕迹. 在接菌 SRB 和未接菌时 X70 管线钢在污染土中的交流阻抗谱图均表现为单一的容抗弧.

关键词:X70 管线钢;污染土;交流阻抗;硫酸盐还原菌

中图分类号:TG172.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)01-0027-04

KINETICS ANALYSIS OF NAPHTHENIC ACID CORROSION IN ATMOSPHERIC AND VACUUM EQUIPMENT

ZHAO Li-cheng¹, SUN Cheng², ZHANG Fu-bao^{2,3}, CAI Duo-chang³

1. *The Third Oil Production Plant, Daqing Oilfield Corporation Ltd., Daqing 163113;*

2. *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;*

3. *School of Chemistry and Chemical Industry, China West Normal University, Nanchong 637002*

Abstract: Corrosion behavior of X70 pipeline steel in polluted soil inoculated with and without SRB were studied by using polarization curve technique, electrochemical spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The results shown that the corrosion rate of X70 pipeline steel in polluted soil inoculated with SRB is larger than that without SRB. The EIS spectra exhibit single-capacitive loop model in polluted soils with and without SRB. The impedance of X70 pipeline steel in soil with SRB is smaller than those in soil without SRB.

Key Words: X70 pipeline steel; polluted soil; EIS; SRB

金属腐蚀是一种为人们所熟悉的常见现象,然而微生物腐蚀对金属的作用常被人们所忽视.事实上,据世界各国的研究资料表明,地下金属腐蚀的损坏,因微生物腐蚀引起的约占 80%.微生物腐蚀在腐蚀过程中起重要作用,其中最主要的是硫酸盐还原菌(SRB)引起的腐蚀. SRB (Sulfate-Reducing Bacteria) 是一种厌氧型微生物,广泛存在土壤、海水、河水以及地下管道和油气井等缺氧环境中^[1]. 它可利用腐蚀微电池产生的氢将硫酸盐还原成硫化氢,从而导致腐蚀的加速进行^[2]. SRB 腐蚀是评价微生物腐蚀及环境污染的主要指标之一. 在美国,油井所发生腐蚀的 77% 以上是由 SRB 所造

成的,其主要特征是点蚀^[3]. 据中国石油天然气总公司 1992 年统计显示^[4],每年由于腐蚀给油田造成的损失约为 2 亿元,其中 SRB 占相当大的部分. 我国多数土壤中都有不同浓度的 SRB^[5]. 因此研究 SRB 参与的腐蚀行为和腐蚀过程的控制因素,对探索 SRB 的腐蚀机理和材料的微生物腐蚀防护方法研究具有重大意义. 我国从 1959 年成立全国土壤腐蚀试验网站以来,收集了大量有关腐蚀微生物分布、类型、环境影响因素等数据,深入探索了土壤微生物腐蚀的规律性^[6-8]. 但是上述有关土壤中微生物菌量的测定及对材料腐蚀的影响都是在不同土壤中的. 因为我国土壤种类繁多,难以从不同类型土壤中发现土壤理化因素对材料微生物腐蚀的影响规律. 何斌^[9]等人发现湿度为 15% 时,SRB 对碳钢腐蚀影响最重,徐文杰^[10]发现 SRB 在海泥中对 1Cr13 不锈钢腐蚀有加速作用. 刘玉秀^[11]也发现 SRB 可以加速碳钢管道腐蚀. 目前国内关于金属材料在污染土中的研究尚未见报道. 本文主要就污染土中接菌 SRB 和未接菌 SRB 对 X70 钢腐蚀的影响规律做了研究.

收稿日期:2005-10-08 初稿;2006-01-10 修改稿

基金项目:国家自然科学基金重大项目资助(50499333)及国家自然科学基金资助项目(50271077)科技部科技基础条件平台项目(2005DKA10400)

作者简介:赵力成(1966-),男,硕士,高级工程师,从事油田地面技术管理.

Tel:0459-5862528 E-mail:zhaolicheng@petrochina.com.cn

Table 1 Chemical analysis of polluted soil

pH	SO ₄ ²⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	K ⁺ + Na ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	Cd ²⁺ mg/kg	Pb ²⁺ mg/kg	phenol mg/kg	sum of bacterium 个/g	anionic abluent mg/kg
6.4	14.1	0.0137	55.2	24.0	19.5	68.1	12.4	5.68	60.09	4.3	1.1 × 10 ⁸	2.15

Table 2 Electrochemical parameters from polarization curves of X70 steel in polluted soil at different times

	1st day		29th day	
	without SRB	with SRB	without SRB	with SRB
$E_{\text{corr}}, \text{mV}$	-702.1	-709.2	-762.3	-745.6
$I_{\text{corr}}, \text{A}/\text{cm}^2$	4.13E-7	1.035E-5	1.249E-8	2.276E-7

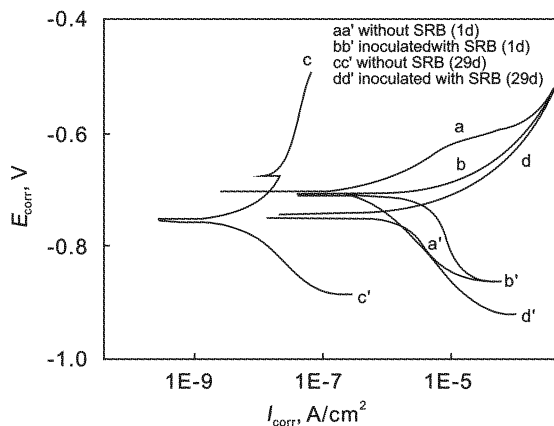


Fig. 1 Polarization curves of X70 steel in polluted soil by different times

1 实验方法

1.1 实验土壤

所用土壤取自沈阳市铁西区污染严重的细河岸边(主要为工业污染和生活废弃物污染),其部分理化性质见表1.本试验过程中为降低土壤中原有菌的作用,采用121℃高压蒸汽下加入2%戊二醛灭菌.加强菌的作用是在用蒸汽灭菌的土壤中接种0.1%菌量,菌龄为15 d的SRB悬液.试验在直径20 cm、高25 cm用酒精消毒后的塑料桶中进行.每桶约装5 kg,基本保持相同的土层深度(25 cm).试验样品以等深度、等间距埋于离土表面10 cm~15 cm处.为避免试验期间蒸发,加盖密封.所做试验均在室温下进行,试验分为二组:灭菌土加杀菌剂及灭菌土接菌SRB;其中土壤的含水量均为25%.

1.2 实验材料

实验采用的材料为X70新型高压管线钢.将实验材料切割成15 mm × 15 mm × 3 mm的试样,并在背后焊上铜导线,然后将非工作面用环氧树脂封装.实验前,工作面依次经360#~800#水磨砂纸打磨、丙酮、蒸馏水清洗.

1.3 实验方法

本试验测试采用经典的三电极体系.工作电极为X70钢(表面积为15 mm × 15 mm),辅助电极为石墨电极,参比

电极为饱和硫酸铜电极.电化学阻抗谱测试采用PARC378系统,测量频率范围为100 kHz~10 MHz,交流正弦激励信号幅值为5 mV,利用EQUIVCRT.PAS软件对测定结果进行曲线拟合处理,确定极化电阻和界面电容;极化曲线测量应用M273恒电位、M352测试软件及586微机组成的测试系统.测量扫描速度为50 mV/s,扫描范围为相对腐蚀电位-250 mV~250 mV,试验后的样品在扫描电镜下观察其微观腐蚀形貌,并进行能谱分析.

2 结果与讨论

2.1 SRB对X70钢在污染土中腐蚀电位及腐蚀速度的影响

图1为X70管线钢在污染土壤中埋藏不同时间的极化曲线.其拟合结果见表2.从图1、表2中可以发现,X70钢在污染土中未接菌SRB时自腐蚀电位由原来的第1天的-702.1 mV变为第29天的-762.3 mV,而在接菌SRB后则由第1天的-709.2 mV变为第29天的-745.6 mV.在第一天,接菌SRB后的自腐蚀电位相比未接菌前也稍有所负移.而到第29天时则是接菌SRB的腐蚀电位比未接菌正移.一般认为,腐蚀电位偏负,可能意味着土壤中试样腐蚀趋势增大,阳极溶解过程增强,金属的腐蚀性增加.这说明在腐蚀初期,SRB对X70钢的腐蚀影响较大,加速了腐蚀;而到后来则不明显,这可能是由于在X70钢表面产生的腐蚀产物影响了金属腐蚀^[12].从表2还可以看出在腐蚀的第一天,未接菌SRB时X70钢的腐蚀电流为 $4.13 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$,接菌后则为 $1.035 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$,腐蚀速度明显加快;在腐蚀的第29 d,未接菌SRB时X70钢的腐蚀电流为 $1.249 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$,接菌后则为 $2.276 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$,腐蚀速度相比腐蚀初期已经显著降低.

2.2 X70钢在污染土中的阻抗谱特征

图2、图3为X70钢在湿度为25%的污染土中分别未接

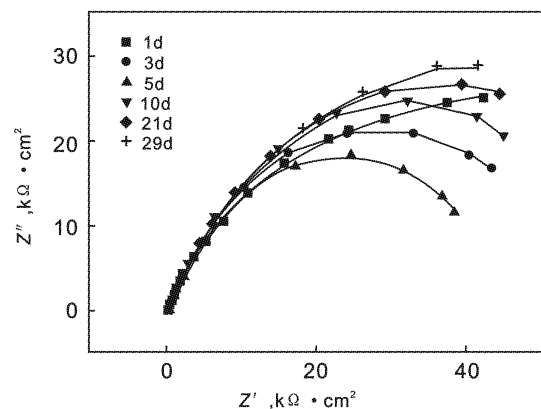


Fig. 2 EIS of X70 steel in polluted soil without SRB by different times

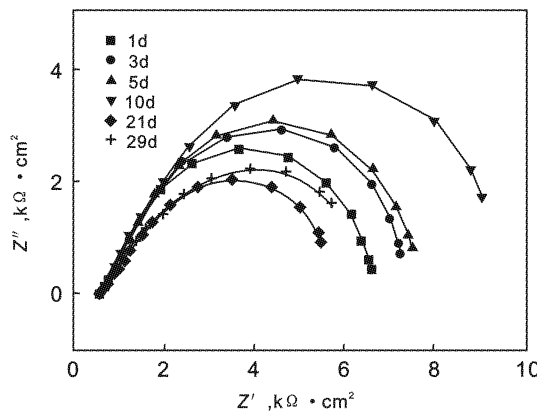


Fig. 3 EIS of X70 steel in polluted soil inoculated with SRB at different times

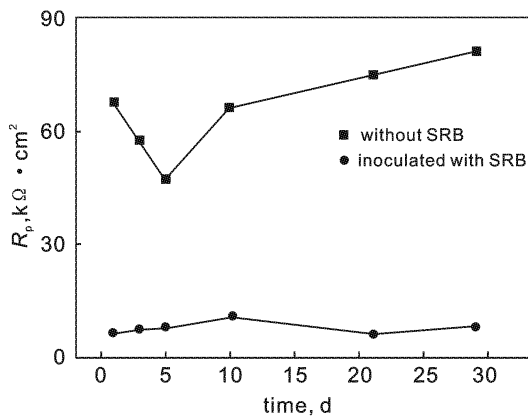


Fig. 4 R_p variation with buried time

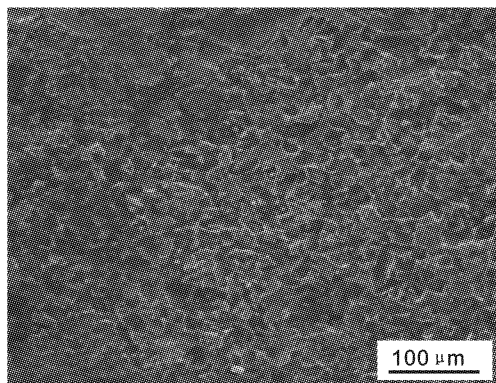


Fig. 5 SEM of corrosion products for X70 steel in polluted soil without SRB

菌 SRB 和接菌 SRB 时的交流阻抗谱图,其阻抗图谱均表现为单一容抗半圆.从图 2、3 中可以看出在 X70 钢在污染土中腐蚀的阻抗谱未接菌 SRB 时表现为一个半径很大的小段圆弧,而在接菌 SRB 的土壤中则为一半径很小的大段圆弧. EIS 图谱基本为一个偏心的半圆,带有明显的弥散效应. 阻抗谱产生弥散效应的原因主要是由于腐蚀产物与土粒粘合在一起并附着在电极表面,改变了电极表面的状态. 同时我们还可以从图 2 中看出未接菌 SRB 时 X70 钢在污染土中的腐蚀速度出现一个极值现象,在

第 5 天左右就达到了最大,此时阻抗弧半径和极化电阻最小. 随着时间的增加,阻抗弧半径又逐渐增大,腐蚀速度反而降低. 图 3 中接菌 SRB 时 X70 钢的腐蚀也遵循类似的规律,只是在腐蚀的第 21d 左右才达到最大.

图 4 为根据阻抗图谱拟合解析求得的 X70 钢的极化电阻在未接菌 SRB 和接菌 SRB 两种情况下随着时间的变化关系. 从此图也可以看出,未接菌 SRB 时 X70 钢在污染土的极化电阻先是急速减小,然后又迅速增加,而在接菌 SRB 时极化电阻相比则小的多,而且是先增大,后在第 21 天左右时降低到最小值,变化幅度不明显,趋于稳定. 上述结果说明,在试验初期,随着腐蚀的进行,腐蚀产物膜逐渐增厚,接菌土壤中 X70 钢的腐蚀速率逐渐减小,腐蚀进行到中期接近 21 d 时,腐蚀速率突然增大,可见硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀速率的影响.

2.3 腐蚀产物分析

图 5 和图 6 分别是 X70 钢在未接菌 SRB 和接菌 SRB 污染土中埋藏 100 d 后腐蚀产物的扫描电镜微观形貌. 可以发现在未接菌 SRB 的土中 X70 钢的腐蚀产物表面比较疏松腐蚀较均匀. 而在接菌 SRB 的土中,腐蚀产物表面则较致密,去除表面的腐蚀产物后,可看到 X70 钢的表面有点蚀的痕迹. 图 7 和图 8 分别为未接菌和接菌后腐蚀产物的能谱图. 实验结果发现在未接菌 SRB 的污染土中不含元素 S,而在接菌 SRB 污染土中元素 S 的含量则为 0.87%.

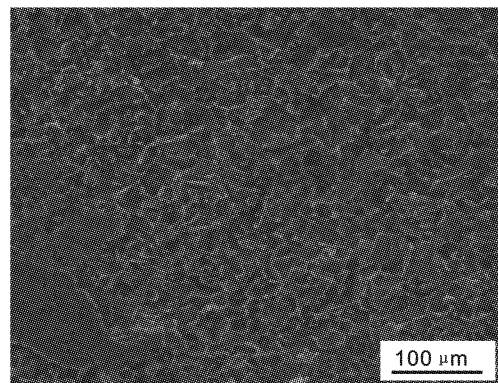


Fig. 6 SEM of corrosion products for X70 steel in polluted soil inoculated with SRB

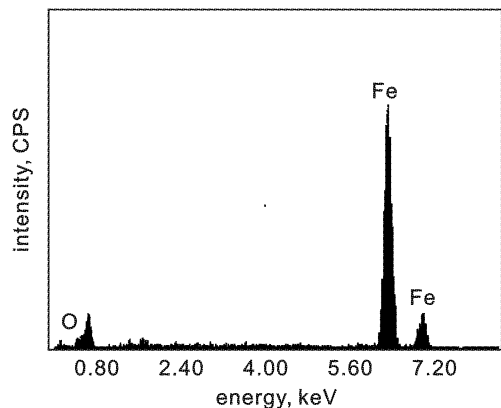


Fig. 7 EDS of corrosion product of X70 steel in polluted soil without SRB

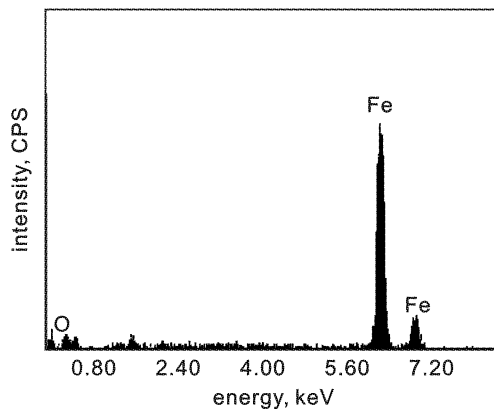


Fig. 8 EDS of corrosion product of X70 steel in polluted soil inoculated with SRB

2.4 X70 钢在接菌 SRB 污染土壤中腐蚀机理探讨

在接菌 SRB 污染土壤中,与 X70 钢表面接触的土壤微结构是不一致的,同土壤接触紧密的表面相对透气性差,氧含量低,同空气接触处氧含量高,这将导致氧浓差电池.同时,与土粒粘合紧密处,由于氧含量较少,有利于硫酸盐还原菌的繁殖,硫酸盐还原菌活动旺盛,导致阴极的去极化而促进 X70 钢的腐蚀,表面进而产生大量的硫化物,硫化物在表面局部累积作为阴极促使形成新的腐蚀电池.据文献报道^[13],从极化曲线的形状可以看出电极变化的程度以及各种因素对极化曲线的影响,并能判断电极反应过程的难易.图 1 的极化曲线可以发现,在接菌 SRB 污染土壤中发生了阴极去极化,再根据表 2 拟合所的腐蚀电位和腐蚀电流的变化以及交流阻抗谱图得到的信息,发现该腐蚀过程是代谢产物和腐蚀产物共同作用的结果.硫酸盐还原菌产生的硫化氢对 X70 钢产生腐蚀,主要依据硫化氢浓度的改变.当硫化氢浓度增大时,电位下降,腐蚀随之提高,但硫化氢浓度增大到一定量时,形成硫化物保护膜体后电位反而上升,腐蚀受一定的限制.硫化铁膜的性质对点蚀的形成也起着重要的作用,如当形成具有保护性的(Fe、Ni)S 和 FeCO_3 时,其腐蚀率很低,然而当这些膜变为另一种硫化铁(Fe_7S_8 , Fe_9S_{10})时,则保护性便差了,形成点蚀.

3 结论

1. 从试验所得的极化曲线来看,X70 钢在未接菌 SRB 和接菌 SRB 污染土中的腐蚀电位并没有太明显的偏移.腐蚀电流则表现为未接菌 SRB 时比接菌 SRB 要小 1 个~2 个数量级.从阻抗谱图来看,X70 钢在未接菌 SRB 和接菌 SRB 污染土中的交流阻抗谱均为偏心弥散单一容抗弧,且 X70

钢在接菌 SRB 的污染土的阻抗弧半径远小于未接菌 SRB 时,即 X70 钢在接菌 SRB 的污染土的腐蚀速度远大于未接菌时的腐蚀速度.

2. X70 钢在未接菌 SRB 污染土中的最大腐蚀速度出现在第 5 天左右;而接菌 SRB 污染土中在试验初期,随着腐蚀的进行,腐蚀产物膜逐渐增厚,X70 钢的腐蚀速率反而逐渐减小,腐蚀进行到中后期接近 21 天左右时才出现最大腐蚀速率.

3. 从腐蚀产物的电镜图可看出,X70 钢表面在未接菌 SRB 污染土中腐蚀较均匀,在接菌 SRB 污染土中则有点蚀的痕迹.

参考文献:

- [1] Widdel F. *Biology of Anaerobic Organisms* [M]. New York : Academic Press, 1988. 144.
- [2] Warren P Iverson. Research on the mechanisms of anaerobic corrosion [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2001, 47 : 63.
- [3] 朱绒霞,那静彦. 硫酸盐还原菌的腐蚀机理[J]. *空军工程大学学报(自然科学版)*, 2001, 3(1) : 10.
- [4] 刘靖,侯宝利,许立铭,等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. *材料保护*, 2001, 34(8) : 8.
- [5] 国家科委全国土壤腐蚀试验网,全国土壤腐蚀试验网站资料选编(第一集) [M]. 哈尔滨:黑龙江大学出版社, 1987. 101.
- [6] 全国土壤腐蚀试验网站资料选编(第二集) [M]. 上海:上海交通大学出版社, 1992, 100.
- [7] 银耀德,高英,张淑泉,等. 土壤中阴离子对 20# 钢腐蚀的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1990, 2(2) : 22.
- [8] 王开军. 土壤盐分与金属电极电位的变[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6(4) : 358.
- [9] 何斌,孙成,韩恩厚,等. 不同湿度土壤中硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(1) : 1.
- [10] 徐文杰,孙成,韩恩厚. 海泥中硫酸盐还原菌对 1Cr13 不锈钢腐蚀的影响[J]. *材料保护*, 2002, 35(11) : 3.
- [11] 刘玉秀,战广深,牛永强,等. 硫酸盐还原菌(SRB)对碳钢管道腐蚀的影响[J]. *全面腐蚀控制*, 2002, 16(1) : 20.
- [12] S E Werner, C A Johnson, N J Laycock, et al. Pitting of type 304 stainless steel in the presence of biofilm containing sulphate reducing bacteria[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(3) : 465.
- [13] 朱绒霞,那静彦,郭生武,等. 有硫酸盐还原菌存在时 J55 套管的极化行为[J]. *腐蚀与防护*, 2001, 22(4) : 147.