

# 硫酸盐还原菌的腐蚀机理

朱绒霞<sup>1</sup>, 那静彦<sup>1</sup>, 郭生武<sup>2</sup>, 陈志昕<sup>2</sup>

(1. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038; 2. 中国石油天然气集团公司 石油管材研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**采用硫酸盐还原菌(SRB)培养技术,研究了SRB的生长特性,结果表明:在SRB的整个生长过程中,培养液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度逐渐减小,但当SRB处于繁殖期时, $\text{H}_2\text{S}$ 释放量逐渐增大;处于衰亡期时, $\text{H}_2\text{S}$ 释放量逐渐减小。同时,对三种油田管材进行浸泡试验,采用扫描电镜对试样腐蚀产物形貌及组成进行分析,发现腐蚀产物主要为 $\text{FeS}$ 和 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 。着重研究了SRB的腐蚀机理,结果表明:SRB的代谢产物,特别是 $\text{H}_2\text{S}$ ,是加快腐蚀的主要原因,它们对腐蚀反应即有阴极去极化作用,又有阳极去极化作用。

**关键词:**硫酸盐还原菌;管材;硫化氢;去极化作用

**中图分类号:**TG172.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-3516(2000)03-0010-03

人们对硫酸盐还原菌(SRB)研究的重视,是缘于它们所参与的微生物腐蚀(MIC)。MIC最初是在地下金属管道中发现的,以后又相继发现在矿井、油井、海港、湖泊、航空燃油箱<sup>[1]</sup>及循环冷却水系统中的金属构件的腐蚀都与微生物的活动有关。MIC造成的损失相当惊人。据估计,美国生产油井发生的腐蚀,77%以上是由SRB引起的,造成的经济损失约为120~130亿美元/年。世界微生物腐蚀会议上,一半以上的研究论文涉及SRB的腐蚀问题。SRB是一个主要的腐蚀微生物,SRB对除钛合金以外的各种金属材料都产生腐蚀,同时,也对一些非金属材料产生降解作用。人们对SRB的厌氧腐蚀做了很多研究工作。有资料表明<sup>[2]</sup>,SRB的阴极去极化作用可以引起碳钢腐蚀,但是,这不是碳钢腐蚀的主要原因。

## 1 实验方法

### 1.1 腐蚀试验

腐蚀试验选用的SRB菌种来自某油田层水中,为脱硫脱硫弧菌(*D. desulfuricans*),其培养条件为 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.5g;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1.0g;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 2.0g;  $\text{CaCl}_2$ , 0.1g;  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.0g; 乳酸钠(70%), 5ml; 蒸馏水, 1000ml。并用10%NaOH调至PH值为7.0~7.5。试验前,培养基经 $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$ 蒸汽灭菌30min。试验过程中,每隔5d更换一半试验溶液,确保SRB处于生长旺盛期。

选用油田套管常用的三种钢材(50mm×32mm×2mm)进行腐蚀挂片(平行样3片)试验,其化学成分见表1,试验温度为 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ,挂片时间为45d。试样表面用600#水砂纸打磨后,用丙酮去除油污,用紫外线照射30min消毒。

### 1.2 分析手段

试验过程中,用722型分光光度计测量溶液中SRB菌量和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度,用容量法测出溶液中 $\text{H}_2\text{S}$ 含量。腐蚀挂片后,取出试片,在氮气保护下自然干燥,用扫描电镜观察腐蚀产物形貌及进行元素分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 SRB的生长特性研究

所有的动物、植物和细菌都需要硫元素合成蛋白质。自然界中硫的最高氧化态,

表1 管材的化学成分

试样	Wt%						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
1#	0.18	0.29	1.36	0.020	0.003	0.022	0.005
2#	0.26	0.21	1.39	0.018	0.003	0.044	0.007
3#	0.23	0.21	1.38	0.019	0.003	0.029	0.005

收稿日期:2000-01-03

基金项目:中国石油天然气集团“九五”重点课题资助项目(96F2.1)

作者简介:朱绒霞(1965-),女,陕西武功人,讲师,硕士,主要从事材料腐蚀与防护研究。

$SO_4^{2-}$  可被大多数的细菌、真菌和植物还原成  $S^{2-}$  而进入氨基酸,这一过程被称为“同化硫酸盐还原过程。”而在“异化硫酸盐还原过程”中, $SO_4^{2-}$  可以作为氧化剂而使有机物降解。“异化硫酸盐还原过程”是由一类特殊的厌氧菌完成的,这种菌的名称为“硫酸盐还原菌<sup>[3]</sup>。”

SRB 是一种具有独特生理特性的原核生物,它具有在呼吸中将  $SO_4^{2-}$  作为最终电子受体的能力。它代谢最显著的特点就是有  $H_2S$  生成。在试验过程中,SRB 生长以及  $SO_4^{2-}$  浓度和  $H_2S$  含量的变化情况见图 1、图 2。SRB 的生长曲线表明,SRB 在 0~4d 为对数生长期,4~6d 为生长稳定期,6d 后为衰亡期。同时,从图 2 可以看出,在 SRB 的对数生长期, $SO_4^{2-}$  浓度迅速降低,而  $H_2S$  含量迅速增加到最大值。6d 后,溶液里  $SO_4^{2-}$  以及 SRB 所需的其它营养物质被消耗掉,使得 SRB 逐渐衰亡, $H_2S$  含量也随之下落。因此,在试验过程中,为了保证 SRB 处于生长旺盛期,必须每 5d 更换一半溶液,为 SRB 提供足够的  $SO_4^{2-}$  及其它营养物质。

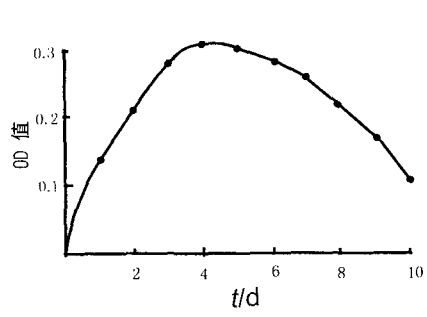


图 1 SRB 的生长曲线

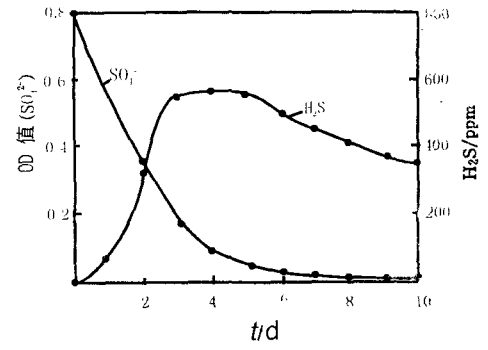


图 2  $SO_4^{2-}$  及  $H_2S$  浓度变化曲线

### 2.2 腐蚀产物形貌及组成

对干燥后试片进行分析,腐蚀试样表面有黑色物质,其表面形貌见图 3。腐蚀产物的 SEM 见图 4,腐蚀表面出现硫化物所特有的珊瑚状图样。并对腐蚀产物进行元素分析发现,腐蚀产物是由 Fe、S 元素组成的化合物,见图 5。

由此可见,随着 SRB 的生长和繁殖,其代谢产物  $H_2S$  与 Fe 及溶液中  $Fe^{2+}$  生成的  $FeS$  覆盖于管壁,形成一层保护膜,腐蚀速率降低。但随 SRB 数量增多,水中  $H_2S$  含量上升,保护膜成分由  $FeS$  转化为  $FeS_{1-x}$ ,既而又转化为  $Fe_{1-x}S$ 。由于  $Fe_{1-x}S$  晶粒较大,且晶格不完整,使得硫化物  $Fe_{1-x}S$  膜较疏松,容易脱落,阳极 Fe 暴露于腐蚀介质中,从而,又加速了碳钢的腐蚀。

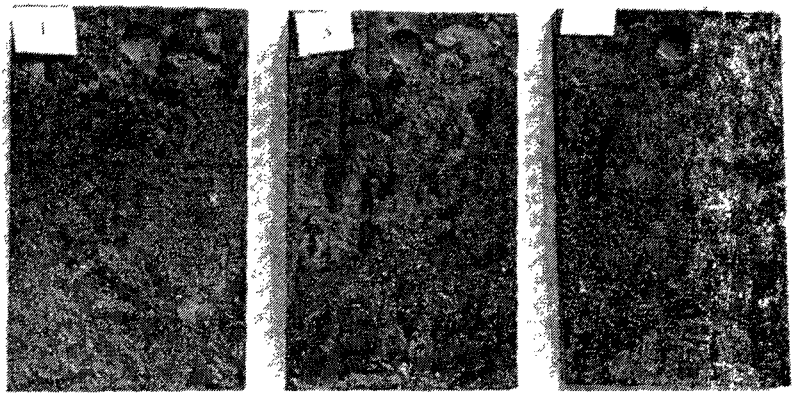
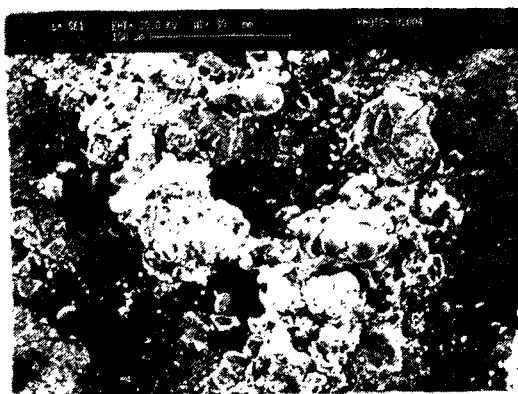


图 3 腐蚀试样表面形貌

### 2.3 SRB 的腐蚀机理



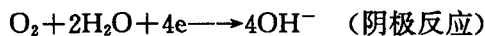
(a)



(b)

图 4 腐蚀产物的 SEM 照片

在有氧的溶液中,碳钢的腐蚀反应为:



缺氧情况下,阴极反应为  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ 。据电化学腐蚀原理和实验事实,SRB 诱导碳钢腐蚀机理是:

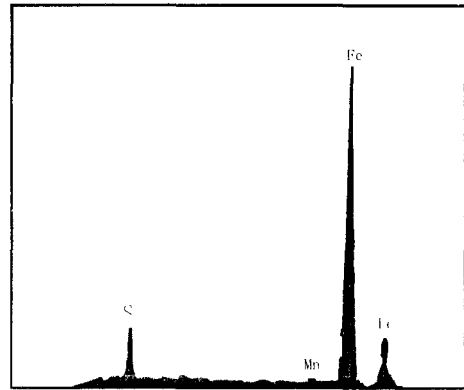
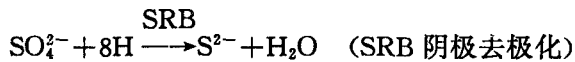
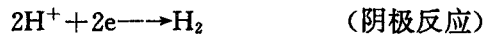
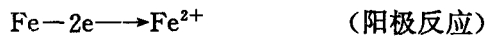


图5 腐蚀产物组成分析

上述反应所需  $\text{H}^+$  来源于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  的电离、SRB 代谢出有机酸的电离以及水的电离。同时,可以看出,在整个腐蚀电化学过程中,硫化物( $\text{S}^{2-}$ ),特别是  $\text{H}_2\text{S}$  即有阴极去极化作用,又具有阳极去极化作用。

### 3 结论

(1)SRB 在生长和繁殖中,可将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原成  $\text{H}_2\text{S}$ ,同时,  $\text{H}_2\text{S}$  含量与 SRB 的生长期有一定的关系。

(2)SRB 可加速碳钢的厌氧腐蚀。

(3)在 SRB 诱导碳钢厌氧腐蚀机理中,最重要的物质是 SRB 代谢出的硫化物,特别是  $\text{H}_2\text{S}$ ,它们对腐蚀反应即有阴极去极化作用,又具有阳极去极化作用。

### 参 考 文 献

- [1] 吕人豪. 材料的微生物腐蚀[J]. 材料保护,1990,23(2):26-30.
- [2] 俞敦义,金永成,刘不武,等. 硫酸盐还原菌的去极化作用[J]. 材料保护,1998,31(7):4-5.
- [3] Gibson G R. Physiology and ecology of the sulfate-reducing bacteria[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 69(16):769-797.

## Corrosion Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria

ZHU Rong-xia<sup>1</sup>, NA Jing-yan<sup>1</sup>, GUO Sheng-wu<sup>2</sup>, CHEN Zhi-xin<sup>2</sup>

(1. The Engineering Institute, AFEU., Xi'an 710038, China; 2. Petroleum Tubular Goods Institute, CNPC, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** With cultural technology of sulfate-reducing bacteria(SRB), growing character of SRB is researched. The result shows that  $\text{SO}_4^{2-}$  consistency will decrease as SRB growing. But with SRB multiplying,  $\text{H}_2\text{S}$  consistency will increase; with SRB declining and falling, it will decrease. In the meantime, with three petroleum tubular materials soaked, the form and composition of the corrosion products are analysed with scanning electron microscopy(SEM), and it is found the corrosion products are  $\text{FeS}$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . The corrosion mechanism is amphatically researched and its result shows that the main cause of accelerating corrosion is the products of SRB, because of metabolism, especially,  $\text{H}_2\text{S}$ . They have both anode depolarization reaction and cathode depolarization reaction to corrosion reaction.

**Key words:** sulfate-reducing bacteria; tubular material; hydrogen sulfide; depolarization reaction